11 апреля

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович**, акад. **А. Г. Бетехтин**, акад. **С. А. Векшинский**, акад. **Б. А. Казанский**, акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **С. А. Лебедев**, акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский**, акад. **Л. И. Седов**, акад. **Н. М. Страхов**, акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

28-й ГОД ИЗДАНИЯ

1960

ТОМ 131, № 5

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА *Стр.*

Ж. П. Бензекри и **Ф. Ле Руа** (J. P. Benzecri et F. Le Roy). Об особенностях аналитических полей . . . 993
Б. С. Бронштейн. Об особенностях одного класса рядов Дирихле . . . 996
Т. Д. Вентцель. Об одной задаче со свободной границей для уравнения теплопроводности . . . 1000
Л. М. Глускин. Плотно вложенные идеалы полугрупп . . . 1004
Д. Ф. Давиденко. О применении метода вариации параметра к вычислению собственных чисел и собственных векторов матриц . . . 1007
В. И. Левенштейн. Об одном классе систематических кодов . . . 1011
И. М. Мельник. К топологическим методам теории функций комплексного соединения . . . 1015
С. Г. Михлин. Замечания о решении многомерных сингулярных интегральных уравнений . . . 1019
В. А. Плисс. Об инвариантных поверхностях системы двух дифференциальных уравнений . . . 1022
В. С. Рябенький. О таблицах и интерполяции функций из некоторого класса. 1025
С. А. Смоляк. Интерполяционные и квадратурные формулы на классах W_s^α и E_s^α . . . 1028
В. А. Треногин. Уравнение разветвления и диаграмма Ньютона . . . 1032
В. С. Чарин. О локально бикомпактных разрешимых группах, удовлетворяющих условию минимальности для замкнутых подгрупп . . . 1036
А. А. Шестаков. Об асимптотическом поведении решений многомерных систем обыкновенных дифференциальных уравнений, имеющих особую точку высшего порядка . . . 1038

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

С. М. Белоносов. Плоская задача теории упругости для клина при заданных на границе напряжениях или смещениях . . . 1042
Г. В. Ужик и **М. Я. Гальперин.** Об опасности мгновенного разрушения элементов конструкций при циклических перегрузках . . . 1046

АСТРОНОМИЯ Стр.

А. А. Явнель. К вопросу о зависимости структуры железных метеоритов от химического состава 1049

ФИЗИКА

Б. И. Кочелаев. Влияние дефектов кристалла на спин-решеточную релаксацию 1053
Р. М. Мурадян. Об азимутальной асимметрии при рассеянии дираковских частиц 1057
С. Р. Холев и **Д. С. Полтавченко.** Ускорение плазмы разряда и получение сильных ударных волн в камере с коаксиальными электродами 1060

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Н. Лазукин. Определение g-фактора из сравнения частот парамагнитного и циклотронного резонансов электронов 1064

ХИМИЯ

А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, М. М. Потарин и **Г. Д. Коловертнов.** О получении высших алифатических кетонов методом дегидрогенизации вторичных спиртов 1067
Л. И. Захаркин. Образование линейного димера изопрена на комплексном катализаторе (изо-$C_4H_9)_3Al + TiCl_4$ 1069
М. М. Котон и **Т. М. Киселева.** Синтез полимеризующихся непредельных ртутноорганических соединений 1072
М. Я. Крафт, Г. М. Бородина, И. Н. Стрельцова и **Ю. Т. Стручков.** Строение мономерных арсеносоединений 1074
В. Ф. Кучеров и **Л. Н. Иванова.** Исследование в области стереохимии циклических соединений. Циклопентендион-1,3 в реакциях диенового синтеза . . 1077
Л. Я. Левина, Ю. С. Шабаров и **М. Г. Кузьмин.** О взаимодействии азодикарбонового эфира с гем-диалкилбутадиенами 1080
О. Нейланд, Я. Страдынь и **Г. Ванаг.** О строении некоторых циклических 2-нитродикетонов-1,3 1084
А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд и **Л. А. Никонова.** 1-(1′-Галоидферроценил)-борные кислоты в синтезе производных ферроцена 1088
Р. Д. Оболенцев и **А. В. Машкина.** Кинетика реакций гидрообессеривания . . 1092
Ю. А. Ольдекоп и **Н. А. Майер.** Синтез этилртутных солей 1096
А. Д. Петров, Г. И. Никишин и **Г. В. Сомов.** Высокотемпературная конденсация тетрахлорэтилена с ароматическими углеводородами и олефинами 1098
Т. И. Санталова, П. А. Константинов и **Я. Л. Гольдфарб.** Восстановительная десульфуризация некоторых диаминов ряда тиофена 1102
Викт. И. Спицын, Н. А. Афанасьева, А. К. Пикаев, И. Д. Колли и **П. Я. Глазунов.** Радиационный метод синтеза некоторых производных фосфонитрилхлорида 1106
Л. Х. Фрейдлин и **В. И. Горшков.** Катализ реакций гидрирования цинком 1109
В. С. Цивунин и **Гильм Камай.** Об эфирах этил-β-хлорвинилфосфиновой кислоты 1113
Н. И. Шуйкин и **И. Ф. Бельский.** Каталитическое гидрирование фурановых соединений под давлением в проточной системе 1117

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Е. Агрономов, А. А. Баландин и **Ю. С. Мардашев.** О зависимости энергии активации от относительного адсорбционного коэффициента 1120
Е. А. Амелина, Е. Е. Сегалова и **П. А. Ребиндер.** О различиях во времени окончания гидратации и достижения наибольшей прочности кристаллизационной структуры в суспензиях полуводного гипса 1123
Э. Х. Еникеев, А. В. Крылова, Л. Д. Кузнецов, С. С. Лачинов и **С. З. Рогинский.** Работа выхода и каталитическая активность железных контактов аммиачного синтеза 1126
Л. А. Жаркова, Я. И. Герасимов, Т. Н. Резухина и **Ю. П. Симанов.** Равновесие вольфрамата свинца с водородом и термодинамические характеристики $PbWO_4$ 1130
В. Г. Левич и **В. А. Кирьянов.** Статистическая теория двойного слоя на границе металл — раствор 1134

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ *Стр.*

Е. М. Савицкий и Ч. В. Копецкий. К вопросу о пластичности высокотемпературных модификаций полиморфных металлов 1137
А. Н. Дремин, П. Ф. Похил и М. И. Арифов. Влияние алюминия на параметры детонации тротила 1140

ГЕОЛОГИЯ

Г. А. Булкин. О некоторых генетических особенностях ртутных рудопроявлений Крыма 1143

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

А. Н. Криштофович. Шишка Pityostrobus burejensis Krysht. sp. n. из мезозойских отложений Буреинского бассейна 1147
В. Д. Нащокин. Ископаемые древесины широколиственных деревьев из третичных отложений Красноярского края 1149
П. А. Попов. Остатки третичных грибов Microthyriaceae Sacc. в приенисейской части Западно-Сибирской низменности 1152
В. А. Сысоев. Микроструктура раковины хиолитов и их систематическое положение 1156

ЦИТОЛОГИЯ

А. Ф. Гордеева. О митотическом состоянии ядер в двуядерных эпителиальных клетках обплацентарной зоны хориона у кролика 1159
М. В. Ключарева. Сущность процесса оплодотворения в свете новых данных о развитии хромосом в зиготе 1161

ГЕНЕТИКА

Н. В. Цицин и М. А. Махалин. Полиплоидная ветвистая рожь 1165

БИОФИЗИКА

И. И. Сапежинский и Н. М. Эмануэль. Метастабильные состояния белка и нуклеиновых кислот, возникающие под действием излучения 1168
А. Д. Смирнов. Изменения в нейронах при воздействии ионизирующего излучения 1171

БИОХИМИЯ

С. Е. Манойлов, Н. Н. Чамин, Л. Б. Дашкевич, Г. И. Пустошкин и А. Г. Волохонский. Синтез некоторых производных аденина 1174
Е. Н. Мухин. Активность окислительно-восстановительных ферментов и устойчивость картофеля к функциональным заболеваниям в связи с действием гамма-излучения 1177
Г. В. Пронякова. Динамика включения ацетата и глицина в молекулу витамина B_{12} в процессе его биосинтеза 1181
С. М. Стрепков. К вопросу о синтезе фруктозанов в вегетативных органах Helianthus tuberosus L. 1183
М. А. Тер-Карапетян и А. М. Оганджанян. Аминокислоты, сопутствующие гемицеллюлозной, целлюлозной и лигнинной фракциям растительных тканей 1187

АГРОХИМИЯ

М. В. Каталымов и В. М. Чурбанов. Влияние известкования почвы и применения хлорсодержащих удобрений на поступление йода в растения 1191

БОТАНИКА

Н. А. Наумова. Определение жизнеспособности уредоспор Puccinia glumarum Erikss. et Henn. люминесцентным методом 1194

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. А. Войткевич. Гетерохрония при сверхкомплектном формообразовании . . 1198
В. В. Попов. Электроретинограмма (ЭРГ) и способность глаза к индукции роговицы 1202

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ *Стр.*

Н. С. Лебедкина. Развитие костей небной дуги хвостатых амфибий 1206
И. М. Медведева. О связи развивающегося слезно-носового протока с покрывными костями lacrymale и septomaxillare у Hynobius kayserlingii 1209

ФИЗИОЛОГИЯ

М. П. Рощевский. Коэффициент аритмичности сердечной деятельности и его возрастные изменения у крупного рогатого скота 1213
Г. Б. Тверской. Влияние шейной симпатэктомии и перерезки ножки гипофиза на секрецию молока у коз 1215

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

М. П. Гнедина и А. Н. Осипов. К расшифровке цикла развития нематоды Parafilaria multipapillosa (Cond. et Drouil., 1878), паразитирующей у лошади 1219
М. Н. Голикова. К биологии некоторых видов ленточных червей водоплавающих птиц 1222

CONTENTS

MATHEMATICS *Pages*

J. P. Benzecri, F. Le Roy. On singularities of analytic fields 993
B. S. Bronstein. Singularities of a class of Dirichlet series 996
T. D. Wentzell. A free boundary problem for the heat equation 1000
L. M. Gluskin. Densly imbedded ideals of semigroups 1004
D. F. Davidenko. The method of parameter variation as applied to the evaluation of eigen-numbers and eigen-vectors of matrices 1007
V. I. Levenshtein. A class of systematic codes 1011
I. M. Mel'nik. On topological methods in the theory of functions of a complex variable 1015
S. G. Mikhlin. Remarks on the solution of singular integral equations of many dimensions 1019
V. A. Pliss. Invariant surfaces of a system of two differential equations 1022
V. S. Riabenkii. Tables and interpolation of a certain class of functions 1025
S. A. Smoliak. Interpolation and quadrature formulas on the W_s^α and E_s^α classes 1028
V. A. Trenogin. Branching equations and Newton's diagram 1032
V. S. Charin. Locally bicompact solvable groups satisfying the minimality condition for closed subgroups 1036
A. A. Shestakov. Asymptotic behaviour of solutions to multidimensional systems of ordinary differentional equations having a singular point of higher order 1038

THEORY OF ELASTICITY

S. M. Belonosov. A two-dimensional problem in the theory of elasticity for a wedge with the stresses and displacements given at the boundary 1042
G. V. Uzhik, M. J. Gal'perin. On the danger of an instantaneous breakdown of construction elements under cyclic overloads 1046

ASTRONOMY

A. A. Iavnel'. On relation between structure and chemical composition in iron meteorites 1049

PHYSICS

B. I. Kochelaev. Effects of crystal imperfections on spin - lattice relaxation 1053
R. M. Muradian. Azimuthal asymmetry in the skatter of Dirac's particles 1057
S. R. Kholev, D. S. Poltavchenko. Acceleration of discharge plasma and the production of strong shock waves in a chamber with coaxial electrodes 1060

TECHNICAL PHYSICS Pages

V. N. Lazukin. Determination of the g-factor from comparison of the frequencies of the paramagnetic and cyclotronic electron resonances 1064

CHEMISTRY

A. N. Bashkirov, V. V. Kamzolkin, M.M. Potarin, G.D. Kolovertnov. Production of higher aliphatic ketones by dehydrogenation of secondary alcohols . 1067
L. I. Zakharkin. The formation of linear dimer of isoprene on the complex catalist (i-$C_4H_9)_3Al + TiCl_4$ 1069
M. M. Koton, T. M. Kiseleva. The synthesis of unsaturated organo - mercury compounds capable of polymerization 1072
M. J. Kraft, G. M. Borodina, I. N. Strel'tsova, Iu. T. Struchkov. Structure of monomeric arsenocompounds 1074
V. F. Kucherov, L. N. Ivanova. Investigation into the stereochemistry of cyclic compounds. Cyclopentenedione-1,3 in diene synthesis reactions 1077
L. J. Levina, Iu. S. Shabarov, M. G. Kuzmin. Interaction of azodicarbonic esters with hem-dialkylbutadienes 1080
O. Neiland, J. Stradyn, G. Vanag. The structure of some cyclic 2-nitrodiketones-1,3 1084
A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, V. N. Drozd, L. A. Nikonova. 1-(1'-Haloidferrocenyl)-boric acids in the synthesis of ferrocene derivatives 1088
R. D. Obolentsev, A.V. Mashkina. The kinetics of hydrodesulfuration reactions 1092
Iu. A. Ol'dekop, N. A. Maier. Synthesis of ethylmercury salts 1096
A. D. Petrov, G. I. Nikishin, G. V. Somov. High-temperature condensation of tetrachlorethylene with aromatic hydrocarbons and olefines 1098
T. I. Santalova, P. A. Konstantinov, J. L. Gol'dfarb. Reducing desulphuration of some diamines in the thiophene series 1102
Vikt. I. Spitzyn, N. A. Afanasieva, A. K. Pikaev, I. D. Kolli, P. J. Glazunov. Radiation method for the production of some phosphonitrylchloride derivatives 1106
L. Kh. Freidlin, V. I. Gorshkov. Zinc catalysis of hydrogenation 1109
V. S. Tsivunin, Gil'm Kamai. Esters of ethyl-β-chlorovinylphosphinic acid . . 1113
N. I. Shuikin, I. F. Bel'skii. Catalytic hydrogenation of furan compounds under pressure in a flow system 1117

PHYSICAL CHEMISTRY

A. E. Agronomov, A. A. Balandin, Iu. S. Mardashev. Activation energy as dependent on the relative adsorption coefficient 1120
E. A. Amelina, E. E. Segalova, P. A. Rehbinder. On differences in the time in which hydration is completed and the maximum strength of the crystal structure attained in hemihydrated calcium sulphate suspensions . . . 1123
E. Kh. Enikeev, A. V. Krylova, L. D. Kuznetsov, S. S. Lachinov, S. Z. Roginskii. The workfunction and catalytic activity of the iron contacts in the ammonia synthesis 1126
L. A. Zharkova, J. I. Gerasimov, T. N. Rezukhina, Iu. P. Simanov. Lead tungstate - hydrogen equilibrium and the thermodynamic characteristics of $PbWO_4$ 1130
V. G. Levich, V. A. Kirianov. Statistical theory of the double layer at the metal solution interface 1134

CHEMICAL TECHNOLOGY

E. M. Savitskii, Ch. V. Kopetskii. On the plasticity of high-temperature modifications of polymorphous metals 1137
A. N. Dremin, P. F. Pokhil, M. I. Arifov. Effects of aluminium on the trotyl detonation constants 1140

GEOLOGY

G. A. Bulkin. Certain genetic features of mercuric ore manifestations in the Crimea 1143

PALEONTOLOGY *Pages*

A. N. Krishtofovich. A cone of Pityostrobus burejensis Krysht. sp. n. from Mesozoic deposits of the Bureinsky basin 1147
W. D. Nashchokin. Fossil woods of some Angiospermal from Tertiary deposits of the Krasnojarski district 1149
P. A. Popov. Remains of Tertiary fungi Microthyriaceae Sacc. in the Enisey region of the West-Siberian lowland 1152
V. A. Sysoev. The microstructure of chiolite shells, and their taxonomic position 1156

CYTOLOGY

A. F. Gordeeva. On the mitotic state in nuclei of binuclear epithelial cells of the chorion in rabbits 1159
M. V. Kluchareva. The essence of fertilization process viewed in the light of recent data on the development of chromosomes at the zygote stage 1161

GENETICS

N. V. Cicin, M. A. Makhalin. Polyploid branchy rye 1165

BIOPHYSICS

I. I. Sapezhinskii, N. M. Emanuel'. Metastable conditions of protein and nucleic acids developing as a result of radiation 1168
A. D. Smirnov. Changes taking place in nerve-cells under the effect of ionizing radiation 1171

BIOCHEMISTRY

S. E. Manoilov, N. N. Chamin, L. B. Dashkevich, G. I. Pustoshkin, A. G. Volokhonskii. Synthesis of certain adenine derivatives 1174
E. N. Mukhin. Activity of redox enzymes and resistance of the potato plant to functional diseases, as connected with the effect of γ-rays 1177
G. V. Proniakova. The dynamic conditions of acetate and glycine inclusion in the molecule of vitamin B_{12} in the process of its biosynthesis . . 1181
S. M. Strepkov. On the synthesis of fructosanes in the vegetative organs of Helianthus tuberosus L. 1183
M. A. Ter-Karapetian, A. M. Ogandjanian. Amino acids invariably occurring in hemicellulose, cellulose and ligninic fractions of vegetable tissues 1187

AGRICULTURAL CHEMISTRY

M. V. Katalymov, V. M. Churbanova. The effect of liming soil and of chlorine-containing fertilizers on iodine uptake by plants 1191

BOTANY

N. A. Naumova. Viability of uredospores in Puccinia glumarum Erikss.et Henn. determined with the aid of luminescence method 1194

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

A. A. Voitkevich. Heterochrony observed in the case of supernumerary morphogenesis 1198
V. V. Popov. The electroretinogram (ERG) and the ability of the eye to induce cornea 1202

EVOLUTIONAL MORPHOLOGY

N. S. Lebedkina. Development of the bones of the palatine arc in Urodela 1206

Pages

I. M. Medvedeva. On the relation existing between a developing lacrimonasal duct and the covering bones—lacrimale and septomaxillare in Hynobius kayserlingii 1209

PHYSIOLOGY

M. P. Roshchevskii. The coefficient of arhythmicity of cardiac activity, and its age changes in cattle 1213

G. B. Tverskoi. The effect of cervical sympathectomy and cutting of the sedicle of the pituitary body on milk secretion in she-goats 1215

PARASITOLOGY

M. P. Gnedina, A. N. Osipov. On the way to decipher the development cycle of the nematode Parafilaria multipapillosa (Cond. et Drouil., 1878) parasitic of the horse 1219

M. N. Golikova. A contribution to the biology of certain species of Cestodes parasitic of waterfowl 1222

Т-03674 Подписано к печати 5 IV 1960 г. Тираж 5125 экз. Заказ 159
Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 7 1/2. Печ. л. 20,55 + 6 вклеек. Уч.-изд. л. 22,0

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

В моей заметке «Единственность симметричного решения задачи о больших прогибах симметрично загруженной круглой пластины», опубликованной в ДАН, т. 123, № 3, 1958 г., предлагалось доказательство единственности симметричного решения. Доказательство велось на основании теоремы Гильдебрандта — Грейвса, которая обеспечивает отсутствие только «близких» решений. Однако, если провести следующие выкладки, остается верным и общий результат (сохраняем обозначения упомянутой статьи).

Пусть кроме «основного» непрерывного по λ решения u_1; v_1 (существование такого решения для всех λ показано в моей заметке), при некотором λ^* существует второе решение u_2; v_2 .

Применяя к системе уравнений (1)

$$Av - \frac{u^2}{2} = 0, \qquad \frac{1}{\varkappa} Au + uv + \lambda \int_0^r q\rho \, d\rho = 0 \tag{1}$$

в точке $u_2(\lambda^*)$, $v_2(\lambda^*)$ теорему Л. В. Канторовича о методе Ньютона (УМН, 3, в. 6, 1948 г.), представляется возможность непрерывно продолжить решение $u_2(\lambda^*)$, $v_2(\lambda^*)$ на величину $\Delta\lambda = \frac{1}{2c\|q\|_{L_2}}$.

Постоянные C и $\|q\|_{L_2}$ не зависят ни от решения, ни от λ. Следовательно, двигаясь «шагами» по $\Delta\lambda$, можно непрерывно продолжить вторую ветвь решения до $\lambda = 0$.

Теперь возможны два варианта.

1. Либо при непрерывном продолжении вторая ветвь дает при $\lambda = 0$ решение, отличное от 0. Это невозможно, так как существуют априорные оценки решений

$$\|u\|_{L_2} < c_1\lambda\|q\|_{L_2}, \quad \|v\|_{L_2} < c_2\lambda\|q\|_{L_2}.$$

2. Либо существует некоторое $\lambda_0 \in [0, \lambda^*]$, являющееся точкой ветвления решений. Это также невозможно, поскольку, по теореме Гильдебрандта — Грейвса, «близкие» решения отсутствуют.

Полученное противоречие доказывает утверждение.

Н. Морозов

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

МАТЕМАТИКА

Ж. П. БЕНЗЕКРИ и Ф. ЛЕ РУА (J. P. BENZECRI et F. LE ROY)

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 5 I 1960)

I. Обозначения и определения. Пусть (F, V, p) — аналитическое комплексное косое произведение (p обозначает проекцию на базу V). Говорят, что аналитическое подмножество S в F определяет голоморфное сечение над A (открытое в V подмножество), если p—изоморфизм между A и $p^{-1}(A) \cap S$. Говорят, что S определяет аналитическое над A сечение, если существует такое открытое всюду плотное в A подмножество A', над которым S определяет голоморфное сечение. Говорят, что определенное посредством S аналитическое над A сечение мероморфно, если $S \cap p^{-1}(A)$ — замкнутое в $p^{-1}(A)$ подмножество. Точка $a \in A$ называется регулярной для сечения S, если существует такая открытая окрестность O_a точки a, над которой S определяет голоморфное сечение. Нерегулярная точка a называется особой. Особая точка, которая не имеет никакой окрестности O, над которой S определяла бы мероморфное сечение, называется существенно особой.

Пусть (E, V, p) — аналитическое комплексное векторное косое произведение (слой которого — векторное пространство C^n); пусть $P(E)$ — проективное косое произведение, ассоциированное с E. Определим 1-поле над $A \subset V$ как аналитическое сечение Γ косого произведения $P(E)$ над A.

$S(\Gamma)$ — это часть E, являющаяся замыканием прообраза Γ в E.

Говорят, что сечение s косого произведения E включено в Γ, если $s \subset S(\Gamma)$.

Объединение всех включенных в Γ голоморфных сечений (заданных над некоторым открытым подмножеством пространства V) обозначается через $I(\Gamma)$.

$\mathcal{O}(V)$ обозначает пучок ростков функций, голоморфных на V. $\mathcal{O}_x(V)$ — слой $\mathcal{O}(V)$ над точкой $x \in V$. $\mathcal{F}(I)$ — пучок ростков, включенных в Γ голоморфных сечений E; $\mathcal{F}(I)$ является пучком модулей над пучком колец $\mathcal{O}(V)$; $\mathcal{F}_x(I)$ — слой $\mathcal{F}(I)$ над x. f_x (соответственно s_x) обозначает росток в x функции f (соответственно сечения s).

Так как полученные нами результаты вытекают из локального изучения, мы будем предполагать, что V — открытое в C^p подмножество и что $E = V \times C^n$ ($p \geqslant 2$, $n \geqslant 2$).

Сечение s косого произведения E определяется посредством n аналитических функций $X_1, \ldots, X_n$.

II. Основные результаты.

Предложение 1. *Пусть s — не равное тождественно нулю голоморфное сечение E над A. Тогда существует одно и только одно такое мероморфное над A 1-поле Γ, что $s \subset S(\Gamma)$.*

Предложение 2. *Пусть Γ — мероморфное над A 1-поле и пусть $a \in A$. Тогда существует такая окрестность O_a точки a, что над O_a определено голоморфное сечение s в E со следующими свойствами:*

а) $s \subset S(\Gamma)$;

b) *Пусть* $s'_x \in \mathcal{F}(I)$ *и* $x \in A$, *тогда существует такое* $\gamma_x \in \mathcal{O}_x(V)$, *что* $s'_x = \gamma_x s_x$;

c) *множество нулей* s *имеет размерность* $\leqslant p-2$.

Предложение 3. *Доказывается существование и коммутативность следующей диаграммы:*

$$\mathcal{F}(I) \underset{\mathcal{D}}{\overset{\mathcal{D}^{-1}}{\rightleftarrows}} \mathcal{F}(F)$$

$$\begin{array}{ccccc} & & b_1 \downarrow & \searrow^{q} & \downarrow b_F \\ & & I & \xleftarrow[D]{} & F \end{array}$$

a) b_I — *отображение, которое преобразует росток* s_x *в* x *сечения* s *на* $s(x)$;

b) F — *фактор-пучок* $\mathcal{F}(I)$ *по следующему отношению эквивалентности:* $q(s_x) = q(s'_x)$, *если* $s_x = g_x s'_x$ *и* $g(x) = 1$ $(g_x \in \mathcal{O}_x(V))$.

Оказывается, что F *имеет структуру векторного аналитического косого произведения над* V *со слоем* C.

c) D *вполне определяется отношением* $D \circ q = b_I$;

d) $\mathcal{F}(F)$ — *пучок ростков голоморфных сечений косого произведения* F;

e) $\mathcal{D}$ — *отображение пучка* $\mathcal{F}(I)$ *в* $\mathcal{F}(F)$, *индуцированное отображением* D.

Оказывается, что $\mathcal{D}$ — *изоморфизм между двумя пучками и что обратное отображение* $\mathcal{D}^{-1}$ *удовлетворяет соотношению* $b_F \circ \mathcal{D}^{-1} = q$ (b_F — *отображение* $\mathcal{F}(F)$ *в* F).

Предложение 4. *Пусть* Γ — *аналитическое 1-поле над* V. *Для того чтобы* Γ *было мероморфным, необходимо и достаточно, чтобы множество особенностей поля имело размерность* $\leqslant p-2$.

Предположим теперь, что $p = n$ и что Γ имеет в 0 изолированную особенность.

Определение 1. Пусть Σ — ориентированная сфера размерности $2n-1$, индекс зацепления которой с $\{0\}$ равен 1. Тогда 1-поле Γ определяет отображение Σ в $P(n-1, C)$. Класс этого отображения в $\pi_{2n-1}(P(n-1, C)) \approx Z$ есть целое число, называемое индексом особенности Γ в 0.

Предложение 5. *Пусть* s — *сечение в* E, *определенное предложением 2; индекс особенности в 0 равен индексу отображения* s *базы* V *в слой* C^n (*над нулем слоя*).

Предложение 6. *Пусть* r — *проекция* $C^n - (0)$ *на его фактор-пространство* $S(2n-1)$. *Тогда* $r \circ s$ *определяет отображение сферы* Σ *в* $S(2n-1)$, *класс которого в* $\pi_{2n-1}(S(2n-1)) \approx Z$ *равен индексу особенности.*

Оказывается, что если рассматривать E, *как вещественное* $2n$-*мерное векторное косое произведение, то индекс* Γ *в 0 совпадает с индексом Кронекера* s.

Предложение 7. *Индекс — целое положительное число, которое может принимать все отличные от 0 значения.*

Пример. Согласно предложению 1 поле полностью определяется сечением s в E. Возьмем в качестве s сечение, определяемое следующими функциями:

$$X_1 = x_1^p; \qquad X_i = x_i. \quad (i = 1, \ldots, n)$$

(где x_i — координаты в V; X_i — координаты слоя). Тогда индекс особенности равен p.

III. Схема доказательства. Основным является предложение 2. Оно доказывается следующим образом. Предположим, что X_1 не равна тождественно 0 над $I(\Gamma)$. Тогда дроби $\varphi_i = X_i/X_1$ $(i = 2, \ldots, n)$, вычисленные над $I(\Gamma)$, представляют собой мероморфные функции, определяющие поле Γ.

Обозначим через $D_i^+ - D_i^-$ дивизор функций φ_i в a (где D_i^+, D_i^- — положительные дивизоры без общих делителей). Обозначим: через D_1' — сумму $\sum D_i^-$ $(i = 2, \ldots, n)$; через D_i' $(i = 2, \ldots, n)$ — выражения $D_i^+ + D_1' - D_i^-$; через D — наибольший общий делитель всех D_i' $(i = 1, \ldots, n)$.

Пусть φ — голоморфная функция, определенная с точностью до голоморфного множителя, отличного от 0 в a, дивизор которой равен $D_1' - D$. Тогда $X_1 = \varphi$, $X_i = \varphi \times \varphi_i$ $(i = 2, \ldots, n)$ — n голоморфных функций, которые определяют сечение s*.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
24 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Cartan, Séminaire de l'Ecole Norm. Sup., 1953—1954. [2] H. Cartan Colloque sur les fonctions de plusieurs variables, tenu à Bruxelles, 1953, Paris, 1953, p. 41. [3] A. Weil, Introduction à l'étude des variétés Kaehleriennes, Paris, 1958.

* Определение понятий, встречающихся в данной статье, можно найти в работах ([1-3]).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

МАТЕМАТИКА

Б. С. БРОНШТЕЙН

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ОДНОГО КЛАССА РЯДОВ ДИРИХЛЕ

(*Представлено академиком И. М. Виноградовым 7 XII 1959*)

Мы будем рассматривать ряды Дирихле вида

$$f(s) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n e^{-\lambda_n s}, \quad 0 \leqslant \lambda_0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \dots \quad (s = \sigma + i\tau);$$

$$\varliminf (\lambda_{n+1} - \lambda_n) \geqslant h > 0. \tag{1}$$

Максимальную плотность последовательности $\{\lambda_n\}$ в смысле Полиа будем обозначать D_λ. Известно, что ряд (1) сохраняет в более слабой форме некоторые свойства, присущие ряду

$$\sum_{n=0}^{\infty} b\, e^{-ns}. \tag{2}$$

Так, всякий отрезок оси сходимости ряда (1) длины более $2\pi D_\lambda$ содержит хотя бы одну особую точку $f(s)$ (теорема Полиа).

Если отрезок оси сходимости ряда (1) длины более $2\pi (D_\lambda + h^{-1})$ содержит только простые полюса $f(s)$ $\sigma_c + i\alpha_1$, $\sigma_c + i\alpha_2, \dots, \sigma_c + i\alpha_k$, то всякая изолированная особая точка $\sigma_c + i\alpha$ $f(s)$ на оси сходимости — простой полюс $f(s)$ и

$$\alpha = m_1\alpha_1 + m_2\alpha_2 + \dots + m_k\alpha_k, \quad \text{где } m_j \text{ — целые числа} \tag{3}$$

(теорема Агмона ([3])).

Мы покажем, что некоторые дополнительные условия могут обеспечить распределение полюсов $f(s)$ на оси сходимости, близкое к периодическому. Полученные результаты мы применим к исследованию решений функционального уравнения Римана (теорема 4).

Для простоты мы будем считать, что абсцисса сходимости ряда (1) $\sigma_c = 0$. Обозначим $\delta_m = \lambda_{m+1} - \lambda_m$; $((x))$ будет обозначать расстояние от x до ближайшего целого числа.

Будем говорить, что последовательность $\{\lambda_n\}$ содержит «правильную часть» размерности r, если можно найти такую возрастающую последовательность индексов $\{m_k\}$ и такие положительные числа $h_1, h_2, \dots, h_r$, что

$$\delta_{m_k + lr + \nu} \to h_\nu \quad (m_k \to \infty), \quad \nu = 1, 2, \dots, r, \quad l = 0, 1, 2, \dots \tag{4}$$

Будем говорить, что последовательность $\{\lambda_n\}$ содержит «почти правильную часть» размерности r, если найдется такая возрастающая последовательность индексов $\{n_k\}$ и такие положительные числа $g_1, g_2, \dots, g_r$, что

$$((g_\nu^{-1}\, \delta_{n_k + lr + \nu})) \to 0 \quad \text{при } n_k \to \infty, \quad \nu = 1, 2, \dots, r, \quad l = 0, 1, 2, \dots \tag{5}$$

Лемма. *Если* $0 < h < \delta_m < H$ *для всех* $m > m_0$ *и последовательность* $\{\lambda_n\}$ *содержит «почти правильную часть», то она содержит и «правильную часть».*

Доказательство. Так как $\delta_m < H$ для $m > m_0$, то для каждого ν ближайшее целое к числу $g_\nu^{-1}\delta_{n_k+lr+\nu}$ может принимать лишь конечное число значений. Поэтому можно выделить из $\{n_k\}$ последовательность $\{m_k\}$ такую, что $\delta_{m_k+lr+\nu} \to p_\nu g_\nu$ при $m_k \to \infty$, $\nu = 1, 2, \ldots, r$, $l = 0, 1, 2, \ldots$, p_ν — целые числа. Так как $\delta_m > h > 0$ для $m > m_0$, то $p_\nu > 0$, $\nu = 1, 2, \ldots, r$. Таким образом, лемма доказана с $h_\nu = p_\nu g_\nu$.

Теорема 1. *Пусть последовательность экспонент* $\{\lambda_n\}$ *ряда* (1) *содержит «почти правильную часть» размерности* 1. *Пусть единственными особенностями* $f(s)$ *на отрезке* L *мнимой оси длины* $|L| > 2\pi h^{-1}$ *являются простые полюса в точках* $i\alpha_1, i\alpha_2, \ldots, i\alpha_k$. *Пусть* $i\alpha$ — *любой простой полюс* $f(s)$ *на мнимой оси. Тогда имеет место равенство*

$$\alpha = \alpha_q + 2\pi d N_\alpha, \tag{6}$$

где N_α — *целое число,* d — *положительное число,* α_q — *одно из чисел* $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_k$, *указанных в условии теоремы. При этом*

$$\text{Выч}_f(i\alpha) = \text{Выч}_f(i\alpha_q) \cdot \lim \exp\left[i(\alpha - \alpha_q) m_k''\right] \quad (m_k'' \to \infty), \tag{7}$$

где $\{m_k''\}$ — *некоторая последовательность, одна и та же для всех* α.

Доказательство. Из предположения об особенностях $f(s)$ на L вытекает, что последовательность коэффициентов $\{a_n\}$ почти регулярна, т. е. $0 < C_1 < \max\limits_{\nu=1,2,\ldots,N} |a_{n+\nu}| < C_2$ для некоторого N и достаточно больших n, а также, что $\lambda_{n+1} - \lambda_n < H$ для достаточно больших n ([1-3]).

В этом случае, как показал Агмон ([1, 3]), семейство функций $f_{n_k}(s) = \left[f(s) - \sum\limits_{n<n_k} a_n \exp(-\lambda_n s)\right] \exp(\lambda_{n_k} s)$ (где $\{n_k\}$ — любая последовательность индексов) равномерно ограничено во всякой замкнутой ограниченной области, содержащейся в области регулярности $f(s)$, а всякая функция $g(s)$, предельная для некоторой подпоследовательности $\{f_{n_k'}(s)\}$ функций семейства, обладает следующими свойствами: а) $g(s)$ голоморфна и однозначна во всей плоскости s, из которой выколоты особые точки $f(s)$ на мнимой оси; б) всякий простой полюс $f(s)$ есть простой полюс $g(s)$, причем

$$\text{Выч}_g(i\alpha) = \text{Выч}_f(i\alpha) \cdot \lim \exp(i\alpha n_k') \quad (n_k' \to \infty); \tag{8}$$

в) для $\text{Re}\, s > 0$

$$g(s) = \sum_0^\infty b_n \exp(-\mu_n s), \quad |b_n| < c, \quad 0 < h \leqslant \mu_{n+1} - \mu_n \leqslant H \tag{9}$$

(аналогичное разложение имеет место для $\text{Re}\, s < 0$), причем можно извлечь из $\{n_k'\}$ такую подпоследовательность $\{n_k''\}$, что

$$\mu_m = \lim(\lambda_{n_k''+m} - \lambda_{n_k''}) \quad (n_k'' \to \infty), \quad m = 0, 1, 2, \ldots \tag{10}$$

Заметим теперь, что так как $0 < h < \delta_n < H$ для $n > n_0$, то выполняются условия леммы, а следовательно, $\{\lambda_n\}$ содержит правильную часть.

Выберем в качестве $\{n_k\}$ ту последовательность $\{m_k\}$, о которой говорится в определении правильной части. Тогда (4) с $r = 1$ и (10) дают $\mu_m = h_1 m$ и, в силу (9), $g(s)$ имеет период $2\pi h_1^{-1} i$ (или меньше). $h \leqslant h_1$, поэтому $|L| > 2\pi h_1^{-1}$, и для всякого полюса $i\alpha$ $g(s)$ найдется «эквивалентный» ему на отрезке L, например $i\alpha_q$, т. е. $\alpha = \alpha_q + 2\pi h_1^{-1} N_\alpha$, где

N_α целое. Вычеты $g(s)$ в точках $i\alpha$ и $i\alpha_q$ совпадают. Но тогда (8) дает

$$\text{Выч}_f(i\alpha) = \text{Выч}_f(i\alpha_q)\cdot\lim \exp[-i(\alpha-\alpha_q)m_k'] \quad (m_k' \to \infty),$$

и доказательство теоремы закончено.

Замечание. Если предположить, что $|L| > 2\pi(D_\lambda + h^{-1})$, то, по теореме Агмона, любая изолированная особенность $f(s)$ на мнимой оси — простой полюс, и, следовательно, формула (6) справедлива для любой изолированной особенности $f(s)$ на мнимой оси.

Предположим теперь, что все особенности $f(s)$ на мнимой оси — простые полюса. Тогда из доказательства теоремы 1 видно, что множества полюсов $g(s)$ и $f(s)$ на мнимой оси совпадают, а потому полюса $f(s)$ также расположены периодически. В этом случае вместе с каждым полюсом в точке $i\alpha_q$ $f(s)$ и $g(s)$ имеют полюс в точке $i\alpha_q + i2\pi h_1^{-1}$, а потому, в силу (7), должен существовать предел

$$\lim_{m_k' \to \infty} \exp[-(i\alpha_q + 2\pi i h_1^{-1} - i\alpha_q)m_k'] =$$

$$= \lim_{m_k' \to \infty} \exp(-2\pi i h_1^{-1} m_k') = \exp(-2\pi i\xi),$$

где можно считать, что $0 \leqslant \xi < 1$, и (7) дает для $\alpha = \alpha_q + 2\pi h_1^{-1} N_\alpha$

$$\text{Выч}_f(i\alpha) = \text{Выч}_f(i\alpha_q)\exp(-2\pi i N_\alpha \xi). \qquad (11)$$

Функция $\varphi(s) = \exp(h_1\xi s) f(s)$ имеет тогда периодически распределенные на мнимой оси полюса, причем вычет в каждой серии полюсов (т. е. полюсов в точках $i\alpha_q + i2\pi h_1^{-1}N$, где α_q фиксировано, а N пробегает все целые значения) один и тот же. Тем самым доказана:

Теорема 2. *Если, сверх условий теоремы* 1, *предположить, что* $f(s)$ *имеет особенностями на мнимой оси только простые полюса, то эти полюса распределены периодически с периодом* $2\pi i h_1^{-1}$ (*или меньшим*), *а вычеты для каждой серии полюсов образуют геометрическую прогрессию со знаменателем* $\exp(-2\pi i\xi)$, *одним и тем же для всех серий. Функция* $\varphi(s) = \exp(h_1\xi s) f(s)$ *имеет на мнимой оси периодически распределенные полюса с равными внутри каждой серии вычетами.*

Теорема 3. *Пусть последовательность экспонент ряда* (1) *содержит «почти правильную часть» размерности* r *и пусть все особенности суммы ряда* $f(s)$ *на мнимой оси (оси сходимости) — простые полюса. Тогда множество* T *всех полюсов* $f(s)$ *на мнимой оси может быть представлено в виде суммы множеств* T_ν, $\nu = 1, 2, \ldots, r$, *причем в каждом множестве полюса распределены периодически. Можно указать общий период, не зависящий от* ν. *Вычеты каждой серии полюсов каждого* T_ν *образуют геометрическую прогрессию со знаменателем* $\exp(2\pi i\xi_\nu)$, $0 \leqslant \xi_\nu < 1$, *причем* ξ_ν *зависит от множества* T_ν, *но не зависит от выбора серии внутри множества. При этом предполагается, что если некоторые полюса нескольких разных множеств* T_ν *совпадают, то их вычеты складываются (так что в некоторых точках полюса могут даже уничтожаться).*

Доказательство проводится в основном так же, как и в теоремах 1 и 2. Обозначим $h_1 + h_2 + \cdots + h_\nu = c_\nu$, $\nu = 1, 2, \ldots, r-1$, $h_1 + h_2 + \cdots + h_r = c$. Предельная функция $g(s)$ (соответствующая «правильной части» $\{\lambda_n\}$) может быть представлена, если суммировать по прогрессиям, в виде

$$g(s) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{nr}\exp(-cns) + \exp(-c_1 s)\sum_{n=0}^{\infty} a_{nr+1}\exp(-cns) + \ldots$$

$$\ldots + \exp(-c_{r-1}s)\sum_{n=0}^{\infty} a_{nr+r-1}\exp(-cns)$$

или

$$g(s) = g_0(s) + \exp(-c_1 s)\, g_1(s) + \ldots + \exp(-c_{r-1} s)\, g_{r-1}(s). \qquad (12)$$

Полагая в (12) $s = s$, $s + 2\pi i c^{-1}$, $s + 4\pi i c^{-1}$, $\ldots$, $s + 2(r-1)\pi i c^{-1}$, мы получим систему уравнений относительно $g_0(s)$ и $\exp(-c_\nu s)\, g_\nu(s)$ с определителем Вандермонда, отличным от нуля. Следовательно, $g_0(s)$ и $\exp(-c_\nu s)\, g_\nu(s)$ выражаются линейно через $g(s + 2\pi i k c^{-1} i)$, $k = 0, 1, \ldots, r-1$, и могут иметь на мнимой оси только простые полюса, и то же верно для $g_\nu(s)$. Но $g_0(s)$ и $g_\nu(s)$ ($\nu = 1, 2, \ldots, r-1$) — периодические функции s с периодом $2\pi c^{-1} i$. Поэтому полюса $g_0(s)$, $g_\nu(s)$ распределены на мнимой оси периодически, и то же верно для $\exp(-c_\nu s)\, g_\nu(s)$. Вычеты для каждой серии полюсов любой из функций $g_0(s)$, $g_\nu(s)$, $\nu = 1, 2, \ldots, r-1$, образуют геометрическую прогрессию со знаменателем соответственно 1 или $\exp(-2\pi i c_\nu c^{-1})$. Наконец, формула (8) и рассуждения, аналогичные проведенным при доказательстве формулы (11), заканчивают доказательство теоремы 3.

Замечание. Теоремы Агмона, а также теоремы 1, 2 и 3 настоящей работы могут быть обобщены на случай кратных полюсов и несколько более общих особенностей. Можно исследовать также ряды типа $f(s) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(s) \exp(-\lambda_n s)$, где $p_n(s)$ — многочлены, степени которых ограничены.

Теорема 4. *Пусть* $f(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{\lambda_n^s}$ *и* $g(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n}{\lambda_n^s}$ *— ряды Дирихле, образующие решения (в смысле Чандрасекара* [4]*) уравнения*

$$f(s)\,\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)\pi^{-s/2} = g(1-s)\,\Gamma\left(\frac{1-s}{2}\right)\pi^{-(1-s)/2}. \qquad (13)$$

Пусть последовательность $\{\lambda_n\}$ *удовлетворяет условию* $\lim(\lambda_{n+1} - \lambda_n) = h > 0$ *и содержит «почти правильную часть» некоторой размерности* r. *Тогда* $f(s)$ *имеет вид*

$$f(s) = \alpha^s \sum_{0<\alpha\leqslant 1;\ 0\leqslant\xi<1} A_{a,\xi}\, \zeta(s, a, \xi).$$

Здесь $\alpha > 0$; a *пробегает конечное множество значений;* ξ *пробегает не более* r *значений;* $A_{a,\xi}$ *— константы; наконец, для* $\operatorname{Re} s > 1$

$$\zeta(s, a, \xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(-2\pi i \xi n)}{(n+a)^s}, \quad 0 < \alpha \leqslant 1, \quad 0 \leqslant \xi < 1.$$

Для доказательства нужно применить теорему 3 к проинтегрированному соотношению (A) из [4].

Замечание 1. Известно, что некоторые линейные комбинации $\zeta(s, a, \xi)$ действительно удовлетворяют уравнению (13).

Замечание 2. Результаты, аналогичные теореме 4, можно получить для решений уравнения

$$f(s)\,P(s)\,\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)\pi^{-s/2} = g(1-s)\,Q(s)\,\Gamma\left(\frac{1-s}{2}\right)\pi^{-(1-s)/2},$$

где $P(s)$ и $Q(s)$ — многочлены.

Пользуюсь случаем выразить глубокую благодарность проф. А. О. Гельфонду и проф. И. К. Андронову.

Поступило
7 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] S. Agmon, Ann. Ecole Norm., **66**, 263 (1949). [2] S. Agmon, Trans. Am. Math. Soc., **74**, 444 (1953). [3] S. Agmon, Bull. Res. Council of Israel, **3**, 385 (1954). [4] S. Bochner, K. Chandrasekharan, Ann. Math., **63**, 336 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

МАТЕМАТИКА

Т. Д. ВЕНТЦЕЛЬ

ОБ ОДНОЙ ЗАДАЧЕ СО СВОБОДНОЙ ГРАНИЦЕЙ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

(*Представлено академиком И. Г. Петровским 16 XII 1959*)

Рассмотрим следующую краевую задачу: найти функции $u(x, t)$ и $s(t)$ такие, что функция $s(t)$ определена и непрерывна при $t \geqslant 0$; $s(0) = 0$; $s(t) > 0$ при $t > 0$; функция $u(x, t)$ в области $D\{0 < x < s(t),\ 0 < t < T\}$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial u}{\partial t}, \tag{1}$$

непрерывна вместе с $\partial u/\partial x$ в замыкании $\bar{D}$ области D и удовлетворяет условиям

$$u|_{x=0} = f_1(t), \quad u|_{x=s(t)} = f_2(t), \quad \left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_{x=s(t)} = g(t). \tag{2}$$

Подобные задачи возникают, например, при изучении фильтрации с учетом влияния связанной воды ([1]).

Для задачи (1), (2) справедливы следующие теоремы существования и единственности.

Теорема существования. *Пусть функции* f_1, f_2, $g \in C^2$ *и выполняются условия*

$$f_1 < 0, \quad f_2 \leqslant 0, \quad g > 0, \quad f_1(0) \quad f_2(0) = 0, \quad f_2 - f_1 > 0 \text{ при } t > 0,$$

$$f_1' \leqslant 0 \quad f_2' \leqslant 0; \tag{3}$$

$$f_2'' \geqslant 0 \quad (f_2 - f_1)' \geqslant 0, \quad g' \leqslant 0. \tag{4}$$

Тогда существует решение задачи (1), (2) — *пара функций* $u(x, t)$, $s(t)$. *Функция* $u(x, t)$ *непрерывна в* $\bar{D}$ *вместе с производными, входящими в уравнение* (1); *функция* $s(t)$ *дифференцируема,* $s(0) = 0$, $s(t) > 0$ *при* $t(0)$, $ds/dt \geqslant 0$.

Теорема единственности. *Решение* $u(x, t)$, $s(t)$ *задачи* (1), (2), *единственно, если выполнены следующие условия: функция* $u(x, t)$ *непрерывна в* $\bar{D}$ *вместе с производными, входящими в уравнение* (1); *функция* $s(t)$ *дифференцируема и удовлетворяет условиям* $s(0) = 0$, $s(t) > 0$ *при* $t > 0$, $ds/dt \geqslant 0$; *функции* f_1, f_2, f_1', f_2', g *непрерывны и удовлетворяют соотношениям* (3).

Заметим, что производя замену $u_1 = au + b$, a, $b = \text{const}$ и пользуясь сформулированными теоремами, можно получить теоремы существования и единственности и для других классов граничных условий.

Укажем идеи доказательства сформулированных теорем.

Теорема существования доказывается при помощи метода прямых. Уравнение (1) заменяется уравнением

$$\frac{d^2 u(x, n\Delta t)}{dx^2} = \frac{u(x, n\Delta t) - u(x, (n-1)\Delta t)}{\Delta t}, \tag{5}$$

а краевые условия (3) — условиями

$$u(0,\ n\Delta t) = f_1(n\Delta t), \quad u(s(n\Delta t),\ n\Delta t) = f_2(n\Delta t),$$

$$\frac{du(s(n\Delta t),\ n\Delta t)}{dx} = g(n\Delta t). \tag{6}$$

В дальнейшем мы будем пользоваться обозначением $u(x,\ n\Delta t) = u_n$; вообще, значение функции при аргументе, равном $n\Delta t$, будет обозначаться соответствующей буквой с индексом n.

Пусть функция u_{n-1} известна на отрезке $0 \leqslant x \leqslant s_{n-1}$; чтобы из уравнения (5) можно было определять u_n на отрезке $0 \leqslant x \leqslant s_n$, функция u_{n-1} экстраполируется следующим образом: u_{n-1} продолжается параболой так, чтобы она была непрерывна со своими производными первого и второго порядка на отрезке от s_{n-1} до вершины этой параболы. Можно показать, что вершина параболы находится правее точки s_{n-1}. Далее функция u_{n-1} непрерывно продолжается постоянной. Заметим, что u_{n-1} имеет вид параболы на отрезке $s_{n-1} \leqslant x \leqslant s_{n-1} - \frac{g_{n-1}}{q_{n-1}\ s_{n-1}}$, где $q_n(x) = \frac{u_n(x) - u_{n-1}(x)}{\Delta t}$, $n = 1, 2, \ldots$; $q_0(0) = f_1'(0)$.

Затем доказывается существование решения задачи (5), (6).

Общее решение уравнения (5) имеет вид

$$u_n = C_1 \operatorname{sh} \frac{x}{\sqrt{\Delta t}} + C_2 \operatorname{ch} \frac{x}{\sqrt{\Delta t}} - \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \int_0^x \operatorname{sh} \frac{x-\xi}{\sqrt{\Delta t}} u_{n-1}(\xi)\, d\xi.$$

В силу условий (6) имеем

$$f_{1n} = C_2,$$

$$f_{2n} = C_1 \operatorname{sh} \frac{s_n}{\sqrt{\Delta t}} + C_2 \operatorname{ch} \frac{s_n}{\sqrt{\Delta t}} - \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \int_0^{s_n} \operatorname{sh} \frac{s_n - \xi}{\sqrt{\Delta t}} u_{n-1}(\xi)\, d\xi, \tag{7}$$

$$g_n = \frac{C_1}{\sqrt{\Delta t}} \operatorname{ch} \frac{s_n}{\sqrt{\Delta t}} + \frac{C_2}{\sqrt{\Delta t}} \operatorname{sh} \frac{s_n}{\sqrt{\Delta t}} - \frac{1}{\Delta t} \int_0^{s_n} \operatorname{ch} \frac{s_n - \xi}{\sqrt{\Delta t}} u_{n-2}(\xi)\, d\xi.$$

Положим

$$\Phi_n(s) = f_{2n} \operatorname{ch} \frac{s}{\sqrt{\Delta t}} - \sqrt{\Delta t}\, g_n \operatorname{sh} \frac{s}{\sqrt{\Delta t}} - f_{1n} - \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \int_0^s \operatorname{sh} \frac{\xi}{\sqrt{\Delta t}} u_{n-1}(\xi)\, d\xi.$$

Из последних двух уравнений (7) следует, что искомая точка s удовлетворяет уравнению $\Phi_n(s_n) = 0$.

В силу способа экстраполяции функции u_{n-1} и свойств функций f_1, f_2, g для $s \geqslant s_{n-1}$ имеем $\Phi'(s) < 0$ и $\Phi''(s) \leqslant 0$. Если $\Phi_n(s_{n-1}) \geqslant 0$, то существует единственное решение s_n уравнения $\Phi_n(s_n) = 0$ такое, что $s_n \geqslant s_{n-1}$.

Имеем

$$\Phi_n(s_{n-1}) = [(f_{2n} - f_{1n}) - (f_{2(n-1)} - f_{1(n-1)})] - \sqrt{\Delta t} \operatorname{sh} \frac{s_{n-1}}{\sqrt{\Delta t}} (g_n - g_{n-1}) +$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \int_0^{s_{n-1}} \operatorname{sh} \frac{\xi}{\sqrt{\Delta t}} [(f_{2n} - f_{2(n-1)}) - (u_{n-1}(\xi) - u_{n-2}(\xi))]\, d\xi.$$

Первые два слагаемых неотрицательны. Кроме того, при условиях (3), (4) функция

$$v_n = f_{2n} - f_{2(n-1)} - (u_{n-1} - u_{n-2}) \geqslant 0;$$

она удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2v_n}{dx^2} - \frac{v_n - v_{n-1}}{\Delta t} = -\Delta t \frac{\Delta^2 f_{2n}}{\Delta t^2}$$

и неотрицательным граничным условиям.

Решения $u_n(x)$ уравнения (5) обладают следующими свойствами:

1) Функция $u_n \leqslant 0$.

2) Функции $q_n = \dfrac{u_n - u_{n-1}}{\Delta t} \leqslant 0$.

Утверждения 1) и 2) следуют из принципа максимума: функции удовлетворяют уравнению (5) и неотрицательным граничным условиям.

3) Функции q_n ограничены.

Это доказывается посредством обобщения на решения задачи (5), (6) следующей априорной оценки для решений задачи (1), (2). Можно доказать, что функция $q = du/dt$ удовлетворяют уравнению $\partial^2 q/\partial x^2 = \partial q/\partial t$ и краевым условиям $q|_{x=0} = f_1'(t)$, $q|_{x=s(t)} = f_2'(t) - g(t)\, ds/dt$. Кроме того, дифференцированием тождества $du(s(t), t)/dx = g(t)$ можно получить $\partial q/\partial x|_{x=s(t)} = g'(t) - q|_{x=s(t)}\, ds/dt = g'(t) - f_2'(t)\, ds/dt + g(t)\,(ds/dt)^2$. Из этого равенства ясно, что если q принимает минимальное значение при $x = s(t)$, то величина ds/dt в точке минимума q ограничена, а следовательно, ограничена и сама функция q. Из ограниченности q_n следует ограниченность $\Delta s_n/\Delta t$.

4) Функции $r_n = \dfrac{q_n - q_{n-1}}{\Delta t}$ ограничены.

Ограниченность r_n доказывается примерно так же, как ограниченность q_n. Из ограниченности r_n следует ограниченность $\Delta^2 s_n/\Delta t$.

Из указанных свойств решений задачи (5), (6) следует существование решения задачи (1), (2), а также непрерывность в $\bar{D}$ производных функции $u(x, t)$, входящих в уравнение (1), и неотрицательность ds/dt.

Теорема единственности доказывается следующим образом. Пусть $u(x, t)$, $s(t)$ — решение задачи (1), (2), удовлетворяющее условиям, указанным в формулировке теоремы единственности. Оно обладает следующими свойствами: 1) $u \leqslant 0$; 2) $q = \partial u/\partial t = \partial^2 u/\partial x^2 \leqslant 0$. Это следует из того, что функции u и q удовлетворяют уравнению теплопроводности и неотрицательным краевым условиям. Из свойств 1) и 2) следует, что $\partial u/\partial x > 0$. Пусть теперь $u_1(x, t)$, $s_1(t)$ и $u_2(x, t)$, $s_2(t)$ — два таких решения задачи (1), (2). Положим $s(t) = \min(s_1(t), s_2(t))$; в области $\{0 \leqslant x \leqslant s(t),\ 0 \leqslant t \leqslant T\}$ определены обе функции u_1 и u_2 и их разность $v = u_1 - u_2$.

Множество точек кривой $x = s(t)$, где $s = s_1$, обозначим через l_1, а множество точек, где $s = s_2$, — через l_2.

На l_1 имеем

$$v = u_1 - u_2 = f_2 - u_2 \geqslant 0,$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial u_1}{\partial x} - \frac{\partial u_2}{\partial x} = g - \frac{\partial u_2}{\partial x} \leqslant 0, \tag{8}$$

а на l_2

$$v = u_1 - u_2 = u_1 - f_2 \leqslant 0,$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial u_1}{\partial x} - \frac{\partial u_2}{\partial x} = \frac{\partial u_1}{\partial x} - q \geqslant 0, \tag{9}$$

причем равенства $f_2 = u_1$ и $f_2 = u_2$ выполняются только на $l_1 \cap l_2$.

Из неравенств (8) и (9) следует, что на кривой $x = s(t)$ $|v|$ не может иметь максимума, так как при $x = 0$ $v = 0$, имеем $v \equiv 0$ в $\overline{D}_2$ и $s_1 \equiv s_2$.

Аналогичные задачи обсуждались на семинаре проф. О. А. Олейник на механико-математическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Флорин, Изв. АН СССР, ОТН, № 11, 1625 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

МАТЕМАТИКА

Л. М. ГЛУСКИН

ПЛОТНО ВЛОЖЕННЫЕ ИДЕАЛЫ ПОЛУГРУПП

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 15 XII 1959)

Идеал A полугруппы S называется плотно вложенным в S ([1,2]), если он удовлетворяет следующим условиям:

а) Всякий нетривиальный * гомоморфизм полугруппы S индуцирует ** нетривиальный гомоморфизм полугруппы A.

б) Если T — любая полугруппа, содержащая S в качестве собственной подполугруппы так, что A является идеалом T, то существует нетривиальный гомоморфизм полугруппы T, индуцирующий изоморфизм на A.

Е. С. Ляпиным ([1,2]) и автором ([3]) понятие плотно вложенного идеала было использовано для получения внутренней характеристики полугрупп преобразований.

В настоящей заметке эти результаты переносятся на абстрактные полугруппы, удовлетворяющие весьма слабым ограничениям (теорема 4). При этих ограничениях доказано, что всякая полугруппа A может быть плотно вложенным идеалом некоторой (с точностью до изоморфизма единственной) полугруппы S; указана связь этой полугруппы S с полугруппами сдвигов (теорема 2). Получен ряд других свойств плотно вложенных идеалов; в частности показано, что всякий изоморфизм полугруппы A может быть однозначно продолжен до изоморфизма полугруппы S, содержащей A в качестве плотно вложенного идеала (теоремы 6 и 7).

1. Левым сдвигом полугруппы A называется такое преобразование ψ (отображение в себя) множества A, что

$$\forall_{x,\,y\in A}\,\psi(xy)=\psi x\cdot y\ ***.$$

Правым сдвигом полугруппы A называется такое преобразование φ множества A, что

$$\forall_{x,\,y\in A}\,(xy)\varphi=x\cdot y\varphi$$

(в отличие от левых сдвигов, правые сдвиги будем записывать как правые операторы в множестве A). Множество $\Phi(A)$ всех правых сдвигов полугруппы A и множество $\Psi(A)$ всех левых сдвигов полугруппы A являются подполугруппами полугруппы $S(A)$ всех преобразований множества A.

Сдвиги $\varphi\in\Phi(A)$, $\psi\in\Psi(A)$ называются связанными ([5]), если

$$\forall_{x,\,y\in A}\,(x\varphi)\,y=x\,(\psi y),$$

Пусть T — произвольная полугруппа, содержащая A в качестве идеала, t — любой элемент из T. Отображения φ_t, ψ_t полугруппы A в себя

$$\forall_{x,\,y\in A}\,\{x\varphi_t=xt,\quad \psi_t y=ty\}$$

---

* Не являющийся изоморфизмом.

** Пусть A — подмножество множества S; f — однозначное отображение множества S на некоторое множество S'; φ — такое отображение множества A, что $fa=\varphi a$ для любого $a\in E$. Говорят, что отображение f индуцирует отображение φ.

* См. обозначения в статье ([4]).

являются, очевидно, связанными сдвигами полугруппы A. При $T = A$ отображения φ_t и ψ_t называются внутренними (соответственно правым и левым) сдвигами полугруппы A, порожденными элементом $t \in A$ ([6]).

2. Пусть $\Phi(A) \times \Psi(A)$ — прямое произведение полугрупп $\Phi(A)$ и $\Psi(A)$, т. е. множество всех пар (φ, ψ), где $\varphi \in \Phi(A)$, $\psi \in \Psi(A)$, с действием:

$$(\varphi, \psi)(\varphi', \psi') = (\varphi\varphi', \psi\psi').$$

Обозначим через A_l подмножество полугруппы $\Phi(A) \times \Psi(A)$, состоящее из всех пар (φ_a, ψ_a), где $a \in A$; через S_A — подмножество $\Phi(A) \times \Psi(A)$, состоящее из всех пар (φ', ψ'), где φ' и ψ' — связанные сдвиги полугруппы A (см. п. 1). Очевидно, что A_l является подполугруппой полугруппы $\Phi(A) \times \Psi(A)$.

Лемма 1. *S_A является максимальной подполугруппой полугруппы $\Phi(A) \times \Psi(A)$, содержащей A_l в качестве идеала.*

3. Элементы a, a' полугруппы A называются равнодействующими, если

$$\forall_{x \in A} \{xa = xa', \quad ax = a'x\}.$$

Всюду в дальнейшем в настоящей заметке рассматриваются полугруппы без равнодействующих элементов.

Лемма 2. *Пусть A — полугруппа без равнодействующих элементов; T — произвольная полугруппа, содержащая A в качестве идеала. Отображение f полугруппы T в полугруппу S_A (см. пп. 1, 2),*

$$\forall_{t \in T} ft = (\varphi_t, \psi_t)$$

является гомоморфизмом, индуцирующим изоморфизм на полугруппе A.

4. Из лемм 1 и 2 вытекает следующая теорема:

Теорема 1. *Если A — полугруппа без равнодействующих элементов, то полугруппа A_l является плотно вложенным идеалом полугруппы S_A (см. п. 2).*

Пусть A_l — полугруппа всех внутренних левых сдвигов полугруппы A (см. п. 1); $\Psi^*(A)$ — подполугруппа $\Psi(A)$, состоящая из всех левых сдвигов $\psi \in \Psi(A)$, для которых существуют связанные с ними правые сдвиги $\varphi \in \Phi(A)$. Из теоремы 1 вытекает следующее утверждение, обобщающее результат п. 3. 3. 1 статьи ([3]):

Если A — полугруппа без равнодействующих слева элементов ([3]), то A_l является плотно вложенным идеалом полугруппы $\Psi^*(A)$.

5. Идеал A полугруппы S называется ее d-идеалом ([3]), если он удовлетворяет условиям а) и

в) Для всякой полугруппы T, содержащей A в качестве идеала, существует гомоморфизм в полугруппу S, индуцирующий тождественный изоморфизм на полугруппе A.

Оказывается, что полугруппа A_l является d-идеалом полугруппы S_A. Из изоморфизма полугрупп A и A_l, а также из свойств d-идеала (см. теорему 1.5 статьи ([3])) вытекают приводимые ниже теоремы 2—4.

Теорема 2. *Пусть A—полугруппа без равнодействующих элементов. Существует полугруппа S, содержащая A в качестве плотно вложенного идеала. Всякая полугруппа S', содержащая A в качестве плотно вложенного идеала, изоморфна полугруппе S_A.*

В статье ([3]) показано, что всякий d-идеал полугруппы S является плотно вложенным в S. Обращением этой теоремы является следующий результат:

Теорема 3. *Если плотно вложенный идеал A полугруппы S не содержит равнодействующих элементов, то A является d-идеалом полугруппы S.*

Теорема 3 вместе с теоремой п. 1.5 статьи ([3]) приводит к следующей теореме:

Теорема 4. *Пусть A — полугруппа без равнодействующих элементов, S — полугруппа, содержащая A в качестве плотно вложенного идеала,*

Для того чтобы полугруппа S' была изоморфна полугруппе S, необходимо и достаточно, чтобы S' содержала плотно вложенный идеал A', изоморфный A.

6. Свойство а) плотно вложенных идеалов может быть усилено следующим образом:

Теорема 5. *Пусть полугруппа A без равнодействующих элементов является плотно вложенным идеалом полугруппы S; T — произвольная подполугруппа полугруппы S, содержащая A.*

Всякий нетривиальный гомоморфизм полугруппы T индуцирует нетривиальный гомоморфизм полугруппы A.

Следующую теорему можно рассматривать как обращение теоремы 5:

Теорема 6. *Пусть A — полугруппа без равнодействующих элементов; f — произвольный изоморфизм полугруппы A на некоторую полугруппу A'. Пусть, далее, A является плотно вложенным идеалом полугруппы S; A' — таким идеалом полугруппы T', что всякий нетривиальный гомоморфизм полугруппы T' индуцирует нетривиальный гомоморфизм полугруппы A'.*

Существует, и притом единственный, изоморфизм f' полугруппы T' в S, являющийся продолжением изоморфизма f.

В частности, из теоремы 6 вытекает следующее утверждение, усиливающее теорему 4:

Пусть f — изоморфизм полугруппы A без равнодействующих элементов на некоторую полугруппу A'; S и S' — полугруппы, содержащие соответственно A и A' в качестве плотно вложенных идеалов. Существует, и притом единственный, изоморфизм f' полугруппы S на S', являющийся продолжением изоморфизма f.

Положив $A = A'$, $S = S'$, получим отсюда:

Теорема 7. *Пусть A — полугруппа без равнодействующих элементов, являющаяся плотно вложенным идеалом полугруппы S. Всякий автоморфизм полугруппы A может быть продолжен, и притом единственным образом, до автоморфизма полугруппы S.*

7. Пусть идеал A полугруппы T удовлетворяет условию а) п. 1. Из теорем 2 и 6 вытекает возможность изоморфного погружения полугруппы T в некоторую полугруппу, содержащую A в качестве плотно вложенного идеала. Для Σ-полугрупп ([4]) это дает следующий результат:

Теорема 8. *Пусть A — Σ-полугруппа, не содержащая равнодействующих элементов. Если A является Σ-идеалом полугруппы S, то A является и Σd-идеалом S.*

8. Из теоремы 4, из приведенного в п. 4 следствия теоремы 1, а также из результатов статей ([1,2]) вытекает следующая теорема (ее можно доказать и непосредственно):

Теорема 9. *Пусть Ω — произвольное непустое множество; A — полугруппа с действием*

$$\forall_{x,\,y\in A}\; xy = x,$$

имеющая ту же мощность, что и множество Ω; $S(\Omega)$ — полугруппа всех преобразований множества Ω.

Полугруппа $S(\Omega)$ изоморфна полугруппе $\Psi(A)$ всех левых сдвигов полугруппы A.

Настоящая заметка появилась в результате ответа на вопрос, поставленный проф. Е. С. Ляпиным, за что выражаю ему глубокую благодарность.

Ворошиловский
горно-металлургический институт

Поступило
2 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. С. Ляпин, ДАН, **92**, № 1, 13 (1953). [2] Е. С. Ляпин, Уч. зап. Ленингр. пед. инст. им. Герцена, **103**, 5 (1955). [3] Л. М. Глускин, Матем. сборн., **47** (74), № 1, 111 (1959). [4] Л. М. Глускин, ДАН, **129**, № 1, 16 (1959). [5] A. H. Clifford, Trans. Am. Math. Soc., 68, № 2, 165 (1950). [6] T. Tamura, Kodai Math. Sem. Rep., 7, № 3—4, 67 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

МАТЕМАТИКА

Д. Ф. ДАВИДЕНКО

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ВАРИАЦИИ ПАРАМЕТРА К ВЫЧИСЛЕНИЮ СОБСТВЕННЫХ ЧИСЕЛ И СОБСТВЕННЫХ ВЕКТОРОВ МАТРИЦ

(*Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 16 XI 1959*)

1°. Пусть задана квадратная матрица $A(\lambda) = \| a_{kj}(\lambda) \|$ $(k, j = 1, 2, \ldots, n)$ n-го порядка, элементы которой являются функциями параметра λ, принимающего заданные значения на некотором конечном интервале $\lambda_0 \leqslant \leqslant \lambda \leqslant \lambda^*$.

Собственными числами матрицы $A(\lambda)$ будем называть, как обычно, решения $p_i = p_i(\lambda)$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ ее характеристического уравнения

$$\mathrm{Det} \| A(\lambda) - pE \| = 0.$$

Каждому собственному числу $p_i(\lambda)$ поставим в соответствие отличный от нулевого собственный вектор $X_i = X_i(\lambda)$, удовлетворяющий уравнению

$$A(\lambda) X_i = p_i X_i.$$

В дальнейшем будем обозначать через $B(\lambda, p_i) = \| b_{kj}(\lambda, p_i) \|$ $(k, j = 1, 2, \ldots, n)$ матрицу $\| A(\lambda) - p_i E \|$, а через $\omega(\lambda, p_i)$ — ее определитель, т. е.

$$\omega(\lambda, p_i) = \mathrm{Det}\, B(\lambda, p_i) = 0. \tag{1}$$

Через $C(\lambda, p_i) = \| c_{kj}(\lambda, p_i) \|$ $(k, j = 1, 2, \ldots, n)$, где $c_{kj}(\lambda, p_i)$ — алгебраическое дополнение элемента $b_{jk}(\lambda, p_i)$ в определителе $\omega(\lambda, p_i)$, будем обозначать союзную матрицу для матрицы $B(\lambda, p_i)$.

Предположим, что при некотором заданном значении параметра λ из интервала $\lambda_0 \leqslant \lambda \leqslant \lambda^*$, скажем $\lambda = \lambda_0$, значение собственного числа $p_i(\lambda)$ нам известно:

$$\text{при } \lambda = \lambda_0 \quad p_i(\lambda) = p_i^{(0)}. \tag{2}$$

Предположим, кроме того, что:

1) все функции $a_{kj}(\lambda)$ определены и непрерывны на всем интервале $\lambda_0 \leqslant \lambda \leqslant \lambda^*$ и имеют на этом интервале непрерывные производные;

2) след матрицы $C(\lambda, p_i) \dfrac{\partial B(\lambda, p_i)}{\partial p_i}$

$$\mathrm{Sp}\left[C(\lambda, p_i) \frac{\partial B(\lambda, p_i)}{\partial p_i} \right]$$

в точке $(\lambda_0, p_i^{(0)})$ отличен от нуля.

Требуется найти приближенные значения собственного числа $p_i(\lambda)$ для заданных значений параметра $\lambda > \lambda_0$.

С этой целью поступаем следующим образом. Дифференцируя по λ уравнение (1) и разрешая его затем относительно $dp_i/d\lambda$, получаем

$$\frac{dp_i}{d\lambda} = -\frac{\partial\omega(\lambda, p_i)/\partial\lambda}{\partial\omega(\lambda, p_i)/\partial p_i}.$$

Последнее уравнение, в силу леммы, доказанной в ([1]), можно переписать в виде (ср. ([2]))

$$\frac{dp_i}{d\lambda} = -\frac{\mathrm{Sp}\left[C(\lambda, p_i)\dfrac{\partial B(\lambda, p_i)}{\partial\lambda}\right]}{\mathrm{Sp}\left[C(\lambda, p_i)\dfrac{\partial B(\lambda, p_i)}{\partial p_i}\right]}. \qquad (3)$$

Пусть след матрицы $C(\lambda, p_i)\dfrac{\partial B(\lambda, p_i)}{\partial p_i}$ отличен от нуля во всех точках области $G^{(i)}$ изменения λ и p_i, содержащей точку $(\lambda_0, p_i^{(0)})$, т. е.

$$\mathrm{Sp}\left[C(\lambda, p_i)\frac{\partial B(\lambda, p_i)}{\partial p_i}\right] \neq 0 \quad \text{в } G^{(i)}. \qquad (4)$$

Тогда для определения для заданных λ решений уравнения (1) или, что то же самое, значений собственного числа $p_i(\lambda)$ матрицы $A(\lambda)$ уравнение (3) численно интегрируем на интервале $\lambda_0 \leqslant \lambda \leqslant \lambda^*$ при начальном условии (2).

При вычислении элементов союзной матрицы $C(\lambda, p_i)$ поступаем следующим образом. Представим матрицу $B(\lambda, p_i)$ в виде

$$B(\lambda, p_i) = \begin{Vmatrix} P(\lambda, p_i) & u(\lambda, p_i) \\ v(\lambda, p_i) & b_{n,n}(\lambda, p_i) \end{Vmatrix},$$

где $P(\lambda, p_i)$ — матрица $(n-1)$-го порядка с отличным от нуля в области $G^{(i)}$ определителем $\overline{\Delta}(\lambda, p_i)$;

$$v(\lambda, p_i) = \{b_{n,1}(\lambda, p_i), \ldots, b_{n,n-1}(\lambda, p_i)\}, \quad u(\lambda, p_i) = \begin{pmatrix} b_{1,n}(\lambda, p_i) \\ \vdots \\ b_{n-1,n}(\lambda, p_i) \end{pmatrix}.$$

При этом случай, когда определитель $\overline{\Delta}(\lambda, p_i)$ обращается в нуль в некоторой точке области $G^{(i)}$, сводится к рассматриваемому перестановкой между собой соответствующих строк и столбцов матрицы $B(\lambda, p_i)$.

Поступая теперь аналогично тому, как это мы делали в ([1]), союзную матрицу $C(\lambda, p_i)$ можно представить в виде

$$C(\lambda, p_i) = \overline{\Delta}(\lambda, p_i) C^*(\lambda, p_i),$$

где

$$C^*(\lambda, p_i) = \begin{Vmatrix} F(\lambda, p_i) & -P^{-1}(\lambda, p_i) u(\lambda, p_i) \\ -v(\lambda, p_i) P^{-1}(\lambda, p_i) & 1 \end{Vmatrix},$$

$$F(\lambda, p_i) = P^{-1}(\lambda, p_i) u(\lambda, p_i) v(\lambda, p_i) P^{-1}(\lambda, p_i).$$

Вычисление значений элементов обратной матрицы $P^{-1}(\lambda, p_i)$ можно проводить, например, методом вариации параметра ([3]). Для этого следует дополнительно предположить, что при условии (2) нам известна обратная матрица $P^{-1}(\lambda, p_i)$:

$$\text{при } \lambda = \lambda_0 \quad p_i(\lambda) = p_i^{(0)}), \quad P^{-1}(\lambda, p_i) = P_0^{-1}. \tag{5}$$

Таким образом, весь процесс вычислений сводится к численному интегрированию на интервале $\lambda_0 \leqslant \lambda \leqslant \lambda^*$ системы двух уравнений

$$\frac{dp_i}{d\lambda} = -\frac{\mathrm{Sp}\left[C^*(\lambda, p_i)\dfrac{\partial B(\lambda, p_i)}{\partial \lambda}\right]}{\mathrm{Sp}\left[C^*(\lambda, p_i)\dfrac{\partial B(\lambda, p_i)}{\partial p_i}\right]}, \tag{6}$$

$$\frac{dP^{-1}(\lambda, p_i)}{d\lambda} = -P^{-1}(\lambda, p_i)\frac{dP(\lambda, p_i)}{d\lambda}P^{-1}(\lambda, p_i)$$

при начальных условиях (5).

Легко показать, что в области $G^{(i)}$ каждый столбец матрицы $C^*(\lambda, p_i)$ состоит из компонент собственного вектора X_i, принадлежащего собственному числу $p_i(\lambda)$.

Выше мы предполагали выполнение условия (4). Заметим, что если все собственные числа $p_1(\lambda)$, $p_2(\lambda), \ldots, p_n(\lambda)$ матрицы $A(\lambda)$ принимают различные значения на интервале $\lambda_0 \leqslant \lambda \leqslant \lambda^*$, то условие (4) будет выполнено на этом интервале для любого $i = 1, 2, \ldots, n$.

Отметим также, что особый интерес представляют случаи, когда в некоторой точке области $G^{(i)}$, являющейся решением уравнения (1), след матрицы $C(\lambda, p_i)\dfrac{\partial B(\lambda, p_i)}{\partial p_i}$ обращается в нуль. В этих случаях поступаем аналогично тому, как это мы делали в соответствующих случаях в ([4]).

2°. Предлагаемый метод применим также и к вычислению собственных чисел и собственных векторов постоянных матриц. В этом случае постоянную матрицу D представляем в виде суммы двух матриц D_0 и D_1 так, чтобы собственные числа матрицы D_0 и матрица P_0^{-1} для матрицы $\|D_0 - pE\|$ легко определялись. Тогда матрица $D_\lambda = D_0 + \lambda D_1$ при $\lambda = 1$ совпадает с исходной матрицей D, а при $\lambda = 0$ для нее известны собственные числа и матрица P_0^{-1}.

С матрицей D_λ поступаем аналогично изложенному в 1°, причем полученную систему дифференциальных уравнений вида (6) интегрируем на интервале $0 \leqslant \lambda \leqslant 1$. Искомые значения собственных чисел и компонент собственных векторов получаем при $\lambda = 1$.

3°. Пример. Пусть требуется найти собственные числа и соответствующие собственные векторы матрицы

$$A(\lambda) = \begin{Vmatrix} 0 & \lambda & \lambda & 2\lambda - 1 \\ \lambda & -\lambda & \lambda & \lambda \\ \lambda & \lambda & -1 & \lambda \\ 2\lambda - 1 & \lambda & \lambda & -1 \end{Vmatrix} \tag{7}$$

для следующих значений параметра λ: 0; 0,05; 0,1; . . . ; 0,95; 1.

При $\lambda = 0$ собственные числа матрицы (7) принимают значения: $p_1^{(0)} = 0$; $p_2^{(0)} = 0{,}618034$; $p_3^{(0)} = -1$; $p_4^{(0)} = -1{,}618034$.

Выбирая шаг численного интегрирования системы (6) равным 0,05 до $\lambda = 0{,}25$, а затем равным 0,025 и пользуясь методом Рунге — Кутта,

получаем для собственного числа $p_1(\lambda)$ матрицы (7) следующие результаты

λ	p_1	p_1 точное	λ	p_1	p_1 точное
0,05	—0,0444889	—0,0444888	0,55	—0,522644	—0,522640
0,10	0,0760228	—0,0760220	0,60	—0,610978	—0,610973
0,15	0,0931888	—0,0931867	0,65	—0,699806	—0,699801
0,20	—0,100207	—0,100204	0,70	—0,788633	—0,788627
0,25	—0,111198	—0,111196	0,75	—0,877083	—0,877076
0,30	—0,143182	—0,143179	0,80	—0,964834	—0,964826
0,35	—0,199032	—0,199029	0,85	—1,051585	—1,051576
0,40	—0,270642	—0,270639	0,90	—1,137040	—1,137027
0,45	—0,350819	—0,350816	0,95	—1,220882	—1,220868
0,50	—0,435529	—0,435525	1,00	—1,302789	—1,302775

Для компонент соответствующего собственного вектора X_1 при $\lambda = 1$ получаем значения: —2,302858; 1,000055; 1,000060; 1. Вектор невязки: —0,000023; 0,000008; 0,000005; 0,000046.

Примечание при корректуре. После сдачи настоящей заметки в печать автору стала известна статья А. А. Дородницына (ДАН, **126**, № 6, 1959), в которой также получены дифференциальные уравнения для определения собственных чисел и собственных векторов симметрической матрицы $C = A + \varepsilon B$ (A, B постоянные матрицы, ε — параметр).

Поступило
22 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Ф. Давиденко, ДАН, **131**, № 4 (1959). [2] И. Ф. Ковалев, Л. С. Маянц, ДАН, **108**, № 2 (1956). [3] Д. Ф. Давиденко, ДАН, **131**, № 3 (1959). [4] Д. Ф. Давиденко, Укр. матем. журн., **5**, № 2 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

МАТЕМАТИКА

В. И. ЛЕВЕНШТЕЙН

ОБ ОДНОМ КЛАССЕ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ КОДОВ

(*Представлено академиком М. В. Келдышем 9 XII 1959*)

В настоящей заметке рассматривается класс систематических кодов с обнаружением и исправлением ошибок, получающийся при использовании одного из алгоритмов построения кодов, предложенных В. И. Сифоровым (²). Мощность кодов рассматриваемого класса заключена в тех же пределах, которые известны в настоящее время для максимальной мощности кодов. Исследуются некоторые свойства этих кодов, а также указывается способ, при помощи которого можно уменьшить перебор при их практическом построении.

1. Рассмотрим множества B_n ($n = 0, 1, \ldots$) всех n-разрядных двоичных наборов * и их объединение множество B. Для обозначения операции поразрядного сложения произвольных наборов $a = (\alpha_1, \alpha_2, \ldots)$ и $b = (\beta_1, \beta_2, \ldots)$ из B, а также двоичных символов по mod 2 будем пользоваться знаком $\oplus$ ($\sum$), а знак умножения будем опускать, $a \oplus b = (\alpha_1 \oplus \beta_1, \alpha_2 \oplus \beta_2, \ldots)$, $\alpha a = (\alpha\alpha_1, \alpha\alpha_2, \ldots)$.

Значением $|a|$ набора $a = (\alpha_1, \alpha_2, \ldots)$ назовем целое число, двоичным представлением которого является набор a, т. е. $|a| = \sum_{i=1} \alpha_i 2^{i-1}$.

Норму $\|a\|$ набора a определим как число единичных разрядов этого набора $\|a\| = \sum_{i=1} \alpha_i$. При таком определении нормы расстояние Хэмминга (¹) между любыми двумя наборами a и b из B, т. е. число несовпадающих разрядов этих наборов, можно выразить следующим образом: $\rho(a, b) = \|a \oplus b\|$.

Для произвольных наборов a, b и c множества B справедливы:

Лемма 1. $\rho(a, b) = \rho(a \oplus c, b \oplus c)$.

Лемма 2. *Неравенства* $|a| < |b \oplus c|$, $|b| < |a \oplus c|$ *и* $|c| < |a \oplus b|$ *несовместны.*

Подмножество наборов из B, расстояние между любыми двумя из которых не менее некоторого числа d, назовем d-кодом, d-код будем называть систематическим, если он образует группу относительно операции поразрядного сложения наборов по mod 2. Условимся также называть d-код, все наборы которого принадлежат B_n, тупиковым в B_n, если к нему нельзя присоединить ни одного набора из B_n так, чтобы он остался d-кодом, и максимальным в B_n, если не существует в B_n d-кода большей мощности.

2. Расположим все наборы множества B_n в определенном порядке и рассмотрим следующий алгоритм построения множества S, обладаю-

* В заметке предполагается, что приписывание и зачеркивание нулей справа не меняет наборов, так что их можно рассматривать как бесконечные. В частности, можно считать, что множество B_0 состоит из единственного набора $(0, 0, \ldots)$, а множество $B = \bigcup_{n=0} B_n$ из всех бесконечных двоичных наборов с конечным числом единичных разрядов.

щего некоторым свойством Г. В качестве первого набора a_0 множества S берется первый по порядку набор множества B_n, обладающий свойством Г. Если уже выбраны наборы $a_0, a_1, \ldots, a_{i-1}$, то в качестве набора a_i выбирается первый по порядку набор множества B_n (если таковой еще имеется), отличный от уже выбранных и такой, что наборы $a_0, a_1, \ldots, a_{i-1}, a_i$ обладают свойством Г. Описанный выше алгоритм построения множества S назовем тривиальным. В частности, тривиальный алгоритм построения d-кода означает, что в качестве первого набора a_0 d-кода выбирается первый по порядку набор множества B_n; если уже выбраны наборы $a_0, a_1, \ldots, a_{i-1}$, то в качестве набора a_i выбирается первый по порядку набор множества B_n, находящийся на расстоянии не менее d от каждого из наборов $a_0, a_1, \ldots, a_{i-1}$, если таковой еще имеется. Легко заметить, что d-код, получаемый тривиальным алгоритмом, является тупиковым в B_n. Как показал В. И. Сифоров ([2]), мощность такого d-кода, вообще говоря, зависит от того порядка, в котором расположены наборы множества B_n.

Порядок в множестве B_n (или B), согласно которому наборы располагаются по возрастанию своих значений, назовем натуральным. Тривиальный алгоритм построения в случае, когда наборы множества B расположены в натуральном порядке, будем также называть натуральным алгоритмом. Обозначим через $S_{n,d}$ код, получаемый из B_n натуральным алгоритмом построения d-кода, и пусть $S_d = \bigcup_{n=0} S_{n,d}$.

Основным результатом является следующая теорема.

Теорема 1. *Для любых n и d коды S_d и $S_{n,d}$ систематические*

Доказательство. Для доказательства теоремы достаточно показать, что для наборов a_i $(i = 0, 1, \ldots)$, последовательно получаемых по натуральному алгоритму построения d-кода, справедлива формула

$$a_i = \sum_{j=1} \sigma_{i,j} a_{2^{j-1}}, \quad \text{когда } i = \sum_{j=1} \sigma_{i,j} 2^{j-1}. \tag{1}$$

Эту формулу будем доказывать индукцией по числу i. При $i = 0$, а также $i = 2^m$ $(m = 0, 1, \ldots)$ она тривиальна. Следовательно, для доказательства формулы (1) достаточно показать, что

$$a_{2^m+r} = a_{2^m} \oplus a_r, \quad 1 \leqslant r \leqslant 2^m - 1, \tag{2}$$

при условии, что формула (1) справедлива для всех $i < 2^m + r$. Для доказательства равенства (2) предположим противное, т. е.

$$a_{2^m+r} \neq a_{2^m} \oplus a_r. \tag{3}$$

Опираясь на предположение индукции и лемму 1, легко показать, что

$$\rho(a_{2^m+r} \oplus a_{2^m}, a_j) = \rho(a_{2^m+r}, a_{2^m+j}) \geqslant d, \quad 0 \leqslant j < r; \tag{4}$$

$$\rho(a_{2^m+r} \oplus a_r, a_l) = \rho(a_{2^m+r}, a_{l'}) \geqslant d, \quad 0 \leqslant l, l' \leqslant 2^m - 1; \tag{5}$$

$$\rho(a_{2^m} \oplus a_r, a_i) \geqslant d, \quad i < 2^m + r. \tag{6}$$

Из определения натурального алгоритма и неравенств (3) — (6) вытекают следующие три неравенства:

$$|a_r| < |a_{2^m+r} \oplus a_{2^m}|, \quad |a_{2^m}| < |a_{2^m+r} \oplus a_r|, \quad |a_{2^m+r}| < |a_{2^m} \oplus a_r|,$$

которые несовместны по лемме 2. Теорема доказана.

Из формулы (1) следуют два важных свойства кодов $S_{n,d}$.

1°. Набор a_{2^i} $(i = 1, 2, \ldots)$ имеет нули в разрядах с номерами $n(j)$ $1 \leqslant j \leqslant i$, где через $n(j)$ обозначен номер последнего единичного разряда набора a_{2^j-1}.

2°. Если $1 \leqslant r \leqslant 2^i - 1$, то $a_{2^i+r} = a_{2^i} \oplus a_r$.

Исходя из этих свойств, легко показать, что коды $S_{n,d}$ можно также строить следующим алгоритмом.

В качестве первого набора a_0 берется набор $(0, 0, \ldots, 0)$. Если уже выбраны наборы $a_0, a_1, \ldots, a_{2^i-1}$, то в качестве набора a_{2^i} берется наименьший по значению набор множества B_n, имеющий нули в разрядах с номерами $n(j)$, $1 \leqslant j \leqslant i$, и находящийся на расстоянии не менее d от каждого из наборов a_l, $0 \leqslant l \leqslant 2^i - 1$, если таковой еще имеется, а наборы a_{2^i+r}, $1 \leqslant r \leqslant 2^i - 1$, определяются по формуле $a_{2^i+r} = a_{2^i} \oplus a_r$.

Последний алгоритм выгодно отличается от натурального алгоритма, положенного в основу определения кодов $S_{n,d}$, тем, что в нем значительно уменьшен перебор как за счет уменьшения длины перебираемых наборов, так и за счет уменьшения их числа.

Для формулировки предложения о том, что натуральный порядок является в некотором смысле единственным порядком, при котором всегда получаются систематические коды, введем понятие эквивалентности порядков. Два порядка $b_0, b_1, \ldots, b_l, \ldots$, и $b'_0, b'_1, \ldots, b'_i, \ldots$ расположения наборов множества B назовем эквивалентными, если из $b_j \oplus b_k = b_l$ следует $b'_j \oplus b'_k = b'_l$.

Теорема 2. *Для того чтобы при любом порядке расположения наборов множества B, эквивалентном данному, тривиальный алгоритм построения d-кода, примененный к первым 2^n наборам, давал при любом n систематические коды, необходимо и достаточно, чтобы данный порядок был эквивалентен натуральному.*

3°. Для оценки мощности кода $S_{n,d}$ обозначим через $m(n, d)$ число образующих этого кода. При этом мощность кода $S_{n,d}$ будет равна $2^{m(n,d)}$. Можно показать, что величина $m(n, d)$ удовлетворяет тем же самым соотношениям, которые известны ([1], [3]) для числа образующих максимального систематического кода

$$m(n, 2s+1) = m(n+1, 2s+2); \tag{7}$$

$$\left[\log_2 \frac{2^n}{2 + C_{n-1}^1 + \ldots + C_{n-1}^{2s-1}}\right] \leqslant m(n, 2s+1) \leqslant \left[\log_2 \frac{2^n}{1 + C_n^1 + \ldots + C_n^s}\right], \tag{8}$$

Отсюда, в частности, следует, что коды $S_{n,3}$ и $S_{n,4}$ максимальны в классе систематических кодов, причем

$$m(n, 3) = m(n+1, 4) = \left[\log_2 \frac{2^n}{n+1}\right]. \tag{9}$$

Лемма 3. *Код $S_{n,3}$ совпадает с кодом Хэмминга* ([1]).

Доказательство. Код Хэмминга H_n с исправлением одной ошибки можно определить другим способом как совокупность всех наборов $a = (\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)$, для которых

$$e = \bigoplus_{i=1}^{n} \alpha_i e_i = (0, 0, \ldots), \tag{10}$$

где $e_i = (\sigma_{i,1}, \sigma_{i,2}, \ldots)$, когда $i = \sum_{j=1} \sigma_{i,j} 2^{j-1}$. Докажем сначала по индукции, что если $a_l \in S_{n,3}$, то $a_l \in H_n$. Для набора $a_0 = (0, 0, \ldots, 0)$ это очевидно. Допустим, что это верно для всех наборов a_r, $0 \leqslant r \leqslant l-1$, и покажем, что это верно тогда и для набора $a_l = (\alpha_{l,1}, \alpha_{l,2}, \ldots \alpha_{l,n})$.

Предположим противное, в этом случае $e = \bigoplus_{i=1}^{n} \alpha_{l,i} e_i \neq (0, 0, \ldots)$. Пусть номер последнего единичного разряда набора e есть t. Тогда существует такое p, что $\alpha_{l,p} = 1$, $\sigma_{p,t} = 1$, и, следовательно, набор $e \oplus e_p$ равен некоторому набору e_q, где $0 \leqslant q < p \leqslant n$. Рассмотрим набор $b = (\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n)$, где $\beta_p = 0$, $\beta_q = \alpha_{l,q} \oplus 1$ (если $q \neq 0$) и $\beta_j = \alpha_{l,j}$ в

остальных случаях. Ясно, что $|b| < |a_l|$, и в то же время, вследствие того, что наборы $a_0, a_1, \ldots, a_{l-1}$ и, как легко проверить, b принадлежат H_n, выполняются неравенства $\rho(b, a_i) \geqslant d$, $i = 0, 1, \ldots, l-1$. Мы пришли к противоречию с тем, что набор a_l кода $S_{n,3}$ выбран по натуральному алгоритму вслед за наборами $a_0, a_1, \ldots, a_{l-1}$. Таким образом, $S_{n,3} \subset H_n$. С другой стороны, так как тупиковый d-код не может быть собственной частью другого d-кода, то $S_{n,3} = H_n$, и лемма доказана.

Таблица 1

11111
11000111
1010010011
0101010101
0110010000011
1101001000101
1101010011001001
1011001010010001
1110011010100100001
1110010000000000000011
1001001000000000000101
1110000010010000001001

Таблица 2

11111
11000111
1010010011
0101010101
0110010000011
1101001000101
1101010011001001
1011001010010001
1110011010100100001
1110010000000000000011
1011001000000000000101
0100010010000000001001
1100000000010000010001

Предположение о том, что все коды $S_{n,d}$ являются максимальными в классе систематических кодов, оказалось неверным. Более детальное исследование показало, что коды $S_{n,5}$, например при $n \leqslant 21$, действительно максимальны в классе систематических кодов, за исключением, быть может, кода $S_{18,5}$, тогда как код $S_{22,5}$ уже не является таковым. В табл. 1 приводятся образующие тупикового систематического кода $S_{22,5}$, в табл. 2 — образующие максимального систематического кода при $n = 22$ и $d = 5$.

Таблица 3

1111
110011
1010101
0101011
01101001
11010101
11011011
10110111
11101111
111010001
100101001
111000111
1001100001
1011010001
0100101001
1100000101
1100010011
1111101011
0110011111
1101100001
01110100001
00011010001
10001001001

4. При практическом построении кодов $S_{n,d}$ целесообразно учесть свойства 1^0 и 2^0 и делать перебор только по образующим этих кодов и только по тем разрядам образующих, номера которых не имеют вида $n(j)$. Это можно достичь при помощи следующего приема.

Обозначим через $C_{n,d}$ множество наборов, обладающее тем свойством, что для любых попарно различных наборов $c^1, c^2, \ldots, c^{d-1}$ из этого множества выполнены неравенства (ср. [3])

$$\|c^1\| \geqslant d-1,\ \|c^1 \oplus c^2\| \geqslant d-2, \ldots, \|c^1 \oplus c^2 \oplus \ldots \oplus c^{d-1}\| \geqslant 1,$$

и полученное из B_n по натуральному алгоритму. Пусть $C_d = \bigcup_{n=0} C_{n,d}$. Из первых m наборов $c_i = (\gamma_{i,1}, \gamma_{i,2}, \ldots, \gamma_{i,k(i)})$, $1 \leqslant i \leqslant m$ ($k(i)$ обозначает номер последнего единичного разряда набора c_i) множества C_d образуем наборы $c_i^* = (\gamma_{i,1}^*, \gamma_{i,2}^*, \ldots, \gamma_{i,k(i)+i}^*)$, $1 \leqslant i \leqslant m$, полагая

$$\gamma_{i,j}^* = \begin{cases} 0, & j = k(l) + l, \quad 1 \leqslant l < i; \\ \gamma_{i,j-l}, & k(l) + l < j < k(l+1) + l + 1, \quad 0 \leqslant l < i\ (k(0) = 0); \\ 1, & j = k(i) + i. \end{cases} \tag{11}$$

Группу относительно операции поразрядного сложения по mod 2, образованную наборами $c_1^*, c_2^*, \ldots, c_m^*$, обозначим через $C_{m,d}^*$.

Лемма 4. *$S_{n,d} = C_{m,d}^*$, где $k(m) + m \leqslant n < k(m+1) + m + 1$, причем $a_{2^i-1} = c_i^*$, $i = 1, 2, \ldots, m$.*

На основании леммы 4 задачу построения кодов $S_{n,d}$ удается свести к задаче отыскания нескольких первых наборов множества C_d. На вычислительной машине были найдены первые 23 набора множества C_5 (табл. 3), при помощи которых по формуле (11) можно определить образующие всех кодов $S_{n,5}$ при $n \leqslant 34$ и тем самым построить эти коды.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
8 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. W. Hamming, Bell Syst. Techn. J., **29**, № 2, 147 (1950). [2] В. И. Сифоров, Радиотехника и электроника, **1**, № 2, 131 (1956). [3] Р. Р. Варшамов, ДАН, **117**, № 5, 739 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

МАТЕМАТИКА

И. М. МЕЛЬНИК

К ТОПОЛОГИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ТЕОРИИ ФУНКЦИЙ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ

(Представлено академиком Н. И. Мусхелишвили 21 XII 1959)

§ 1. В последние десятилетия возникла новая теория, опирающаяся а топологические методы и дающая возможность определять число критических точек гармонической, псевдогармонической, аналитической и псевдоналитической функций по заданным особенностям в области и по контурным значениям. Сводное изложение этой теории дано в монографии М. Морса [1]. У М. Морса допустимыми особенностями для гармонических функций вляются логарифмические полюсы, для аналитических функций — полюсы. Одновременное наличие полярной и логарифмической особенностей одной и той же точке не допускается. Исследуются только конечные области.

В работе Ф. Д. Гахова и Ю. М. Крикунова [2] результаты монографии М. Морса обобщаются и уточняются в различных направлениях. Некоторые результаты работы Ф. Д. Гахова и Ю. М. Крикунова обобщены Т. А. Колоийцевой [3]. Как в монографии [1], так и в работах [2,3] изучаются только однозначные гармонические функции.

В настоящей заметке исследуются случаи, когда функция $f(z)$, аналитическая в заданной области G и непрерывно продолжимая на границу G, имеет конечное число внутренних и граничных особых точек a_k. В окрестности a_k функция $f(z)$ имеет вид

$$f(z) = (z - a_k)^{p_k} [g_k(z) \ln^{q_k}(z - a_k) + \psi_k(z)] + C, \qquad (1)$$

если $z = a_k$ — конечная точка;

$$f(z) = z^{p_k} [g_k(z) \ln^{q_k} z + \psi_k(z)] + C, \qquad (2)$$

если $z = a_k$ — бесконечно удаленная точка; p_k и q_k — любые целые числа, $q_k \neq 0$; функции $g_k(z)$ и $\psi_k(z)$ — аналитические в окрестности a_k, если a_k — внутренняя точка области G, непрерывны в a_k и имеют первые производные на границе G в окрестности a_k, если a_k — граничная точка; $|g_k(a_k)| + |\psi_k(a_k)| \neq 0$; C — комплексная постоянная; G — конечная или бесконечная область, ограниченная α жордановыми кривыми $(\Gamma_1, \Gamma_2, \ldots, \Gamma_\alpha) = \Gamma$. Так как бесконечная область G может быть однолистно с сохранением ориентации отображена на конечную область D, то при исследовании достаточно рассмотреть случай конечной области G.

Определения. Точку a_k, в окрестности которой $f(z)$ имеет представление вида (1) или (2), будем называть степенно-логарифмической точкой функции $f(z)$. В частном случае, когда $g_k(z) \equiv 0$ $p_k = 1$, a_k является обыкновенной точкой функции $f(z)$. Соответствующее точке a_k число p_k назовем порядком степенно-логарифмической точки a_k.

Граничную кривую Γ_k будем называть внешней, если любая ее точка может быть соединена с бесконечно удаленной точкой жордановой кривой, целиком расположенной вне G. Если такое соединение невозможно, то граничную кривую Γ_k будем называть внутренней.

В рассматриваемых здесь случаях функции $u(x, y) = \mathrm{Re} f(z)$ имеет в G конечное число линий разрыва, ведущих от точек a_k к внешней граничной кривой Γ_α. Линии разрыва $u(x, y)$ являются разрезами в G, выделяющими однозначные ветви логарифмов.

Пусть L_k — разрез в G, соединяющий точку a_k с внешней граничной кривой Γ_α, и t — комплексная координата точек линии L_k. Под функцией $\ln(z - a_k)$ будем понимать любую ее ветвь, однозначную в разрезанной вдоль L_k области G и принимающую на левой стороне L_k значение $\ln(t - a_k)$. Если $q_k \neq 1$, то будем считать, что разрез L_k, выходящий из точки $a_k = \alpha_k + i\beta_k$, проходит вдоль линии $t = x + i\beta_k$, $x \leqslant \alpha_k$ и функция $g_k(z)$ удовлетворяет условию $\mathrm{Im}\, g_k(x + i\beta_k) = 0$ на L_k. Элементарными вычислениями можно показать, что в этом случае

$$u^+(x, y) - u^-(x, y) = 0 \quad \text{на } L_k.$$

Если $q_k = 1$, то полагая в (1)

$$w_k(z) = u_k + iv_k = (z - a_k)^{p_k} g_k(z),$$

получим на L_k

$$u^+(x, y) - u^-(x, y) = 2\pi v_k.$$

В этом случае будем считать допустимыми лишь такие разрезы L_k, на которых функция v_k постоянна, или кусочно-постоянна. Можно показать, что при однозначности функции $w_k(z)$ в G всегда существует допустимый разрез L_k, соединяющий a_k с внешней граничной кривой Γ_α. Если $w_k(z)$ многозначна в G, то будем предполагать, что рассматриваются лишь те случаи, для которых существуют допустимые разрезы.

Допустимые разрезы L_k всегда можно заменить допустимыми разрезами C_k так, чтобы выполнялись следующие условия:

1) Разрезы C_k не пересекаются и не имеют общих точек с внутренними граничными кривыми, не проходят через внутренние критические точки $u(x, y)$ и оканчиваются на Γ в обыкновенных (некритических) точках функции $u(x, y)$.

2) Функции u^+ и u^- (предельные значения функции $u(x, y)$ на C_k) имеют не более конечного числа точек относительного экстремума на C_k; возрастают при приближении к точке пересечения C_k с внешней граничной кривой Γ_α.

Предположим сначала, что на границе Γ нет степенно-логарифмических точек и функция $u(x, y)$ удовлетворяет граничным условиям A или C ([1], стр. 60) всюду на Γ, кроме, быть может, точек пересечения разрезов C_k с Γ_α. Так как точки пересечения C_k с Γ_α являются обыкновенными точками функции $u(x, y)$, то привзнос граничного индекса функции $u(x, y)$ от Γ_α вычисляется по правилам, изложенным в монографии ([1]). Под граничным индексом функции $u(x, y)$ по контуру Γ относительно G будем понимать сумму привзносов от каждой кривой Γ_k.

Теорема 1. *Пусть I — граничный индекс функции $u(x, y) = \mathrm{Re} f(z)$ по контуру Γ относительно G. Тогда имеет место равенство*

$$\sum_{k=1}^{m} (1 - p_k) = 2 - \alpha + I, \tag{3}$$

где m — число степенно-логарифмических точек $f(z)$ в G; p_k — порядки этих точек; α — число граничных кривых.

При доказательстве теоремы решающую роль играет следующая

Лемма. *Пусть $z = a_k$ — степенно-логарифмическая точка $f(z)$ порядка p_k и L_k — выходящий из a_k допустимый разрез, на котором $u^+(x, y) - u^-(x, y) = 0$. Существует достаточно малое число r_0 такое, что привзнос I_{γ_k} граничного индекса функции $u(x, y)$ от окружности $\gamma_k(|z - a_k| = r_0)$ относительно области $|z - a_k| > r_0$ равен p_k.*

Обозначим через G_0 область, полученную из G удалением замкнутых круговых окрестностей точек a_k, не содержащих других критических точек, кроме a_k, и всех разрезов, на которых

$$u^+(x, y) - u^-(x, y) = 2\pi c \neq 0; \qquad (4)$$

через Γ_0 обозначим границу G_0. Из (4) следует, что на допустимом разрезе C_k функции $u^+(x, y)$ и $u^-(x, y)$ имеют одинаковое число точек относительного экстремума, причем точки экстремума $u^+(x, y)$ на левом берегу совпадают с точками экстремума $u^-(x, y)$ на правом берегу разреза. Так как экстремум, входящий на левом берегу разреза, является выходящим на правом, то легко показать, что привзнос граничного индекса $u(x, y)$ от C_k относительно G_0 равен -1. При помощи леммы и последнего заключения нетрудно получить доказательство теоремы.

§ 2. Пусть $a_k = z(s_k)$ — произвольная точка контура Γ, обыкновенная, угловая или точка возврата, и в окрестности a_k контур Γ гладкий слева и справа от a_k, кроме, быть может, точки a_k. Предположим, что $\Omega(s) = u(s) + iv(s)$ — краевое значение аналитической функции $f(z)$, имеющей в $\bar{G}$ конечное число внутренних и граничных степенно-логарифмических точек a_k порядков p_k, и $u(s)$ между точками a_k удовлетворяет граничным условиям A или C. Элементарными операциями с учетом уравнения контура Γ функция $\Omega(s)$ в окрестности a_k преобразуется к виду

$$\Omega(s) = [z(s) - a_k]^{p_k} \{\Phi(s) \ln^{q_k} [z(s) - a_k] + \Psi(s)\} + C,$$

где $|\Phi(s_k)| + |\Psi(s_k)| \neq 0$.

Около каждой граничной точки a_k опишем окружность $\gamma_k(|z - a_k| = r)$ настолько малого радиуса r, чтобы она пересекалась с Γ только в двух точках b_{1k} и b_{2k}, расположенных на положительном расстоянии от точек относительного экстремума $u(s)$ на Γ, чтобы функция $u(s)$ на дугах $b_{1k}a_k$ и a_kb_{2k} изменялась строго монотонно и чтобы пересечение $\bar{G}$ с кругом $|z - a_k| \leqslant r$ не содержало других степенно-логарифмических точек функции $f(z)$, кроме точки a_k. Обозначим через G_0 область, полученную из G удалением замкнутых окрестностей граничных точек a_k, отсекаемых окружностями γ_k; через Γ_0 обозначим границу G_0; закрытую дугу окружности γ_k, входящую в состав Γ_0, обозначим через δ_k; $\Gamma_* = \Gamma_0 - \Sigma\delta_k$. Пусть $U(x, y)$ — функция, определенная значениями $\operatorname{Re} f(z)$ в $\bar{G}_0$.

Граничным индексом функции $u(s)$ по контуру Γ относительно G назовем граничный индекс функции U по Γ_0 относительно G_0.

На Γ_* $U = u(s)$. Граничные значения U неизвестны только на дугах δ_k. Однако, как показывает следующая теорема, привзнос граничного индекса функции U от дуги δ_k определяется однозначно.

Обозначим

$$t = (-1)^{q_k} \operatorname{Re}\,[(z - a_k)^{p_k} \Phi(s_k)], \quad \text{если } q_k > 0 \text{ или } \Psi(s_k) = 0;$$

$$t = \operatorname{Re}\,[(z - a_k)^{p_k} \Psi(s_k)], \quad \text{если } q_k < 0 \text{ или } \Phi(s_k) = 0.$$

Теорема 2. *Пусть I_t — привзнос граничного индекса функции t от закрытой дуги δ_k относительно G_0; I_{a_k} — привзнос граничного индекса функции U от закрытой дуги δ_k относительно G_0. Если на дугах $b_{1k}a_k$ и a_kb_{2k} функция t строго монотонна, то $I_t = I_{a_k}$.*

Из сказанного следует, что соотношение (3) справедливо и в том случае, когда $f(z)$ имеет конечное число граничных степенно-логарифмических точек a_k, если там под I понимать граничный индекс функции $u(s)$, определенный в § 2.

Ростовский-на-Дону
государственный университет

Поступило
21 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Морс, Топологические методы теории функций комплексного переменного, ИЛ, 1951. [2] Ф. Д. Гахов, Ю. М. Крикунов, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, 207 (1956). [3] Т. А. Коломийцева, Изв. Высш. учебн. зав., Математика, № 3 (10), 91 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

МАТЕМАТИКА

С. Г. МИХЛИН

ЗАМЕЧАНИЯ О РЕШЕНИИ МНОГОМЕРНЫХ СИНГУЛЯРНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(*Представлено академиком В. И. Смирновым 21 XII 1959*)

1°. В заметке ([1]) были сформулированы теоремы, утверждающие ормальную разрешимость и равенство нулю индекса в пространстве $_p(E_m)$ для многомерного сингулярного уравнения с символом, который довлетворяет некоторым условиям гладкости и нигде не обращается нуль *. На коэффициент $a(x)$ и характеристику $f(x, \theta)$ сингулярного равнения

$$a(x)u(x) + \int_{E_m} \frac{f(x, \theta)}{r^m} u(y)\,dy + Tu = g(x) \qquad (1)$$

T — оператор, вполне непрерывный в $\mathfrak{L}_p(E_m)$) накладывались довольно ложные дополнительные условия (неравенства (16) заметки ([1])). Их мысл в применении, например, к характеристике $f(x, \theta)$ состоит в том, то если E_m стереографически отображено на единичную сферу Σ пространства E_{m+1} и точкам $x, x', y \in E_m$ соответствуют точки $\xi, \xi', \eta \in \Sigma$, то олжно выполняться неравенство

$$|f(x, \theta) - f(x', \theta)| \leqslant A|\xi - \xi'|^{\gamma}, \qquad (2)$$

де постоянные A и γ не зависят от θ.

В настоящей заметке мы укажем условие, более простое и общее, ем условие (2), и достаточное для получения упомянутых выше результатов ([1]). Будет также указан новый прием сведения уравнения (1) уравнению, содержащему вполне непрерывный оператор, — прием менее бщий, но более простой, чем в статье ([2]).

2°. Теорема 1. *Пусть символ $\Phi(x, \theta)$ некоторого сингулярного ператора измерим и ограничен по совокупности точек x и θ и имеет севозможные обобщенные производные порядка $m-1$ по угловым координатам $\vartheta_1, \vartheta_2, \ldots, \vartheta_{m-1}$ точки θ, суммируемые со степенью p' по параллелепипеду* П, *определяемому неравенствами $0 \leqslant \vartheta_j \leqslant \pi$, $j < m-1$, и $-\pi \leqslant \vartheta_{m-1} \leqslant \pi$, причем соответствующие интегралы ограничены независимо от x. Тогда сингулярный оператор ограничен в $\mathfrak{L}_p(E_m)$.*

Эта теорема доказывается так же, как теорема 1 заметки ([1]).

Будем говорить, что некоторая функция $\varphi(x, \theta)$ принадлежит пространству $W_p^{(l)}(S)$, где S — единичная сфера пространства E_m, равномерно по отношению к x, и писать $\varphi(x, \theta) \in W_p^{(l)}(S)$, если $(x, \theta) \in W_p^{(l)}(S)$ при любом фиксированном x и интегралы

$$\int_S |\varphi(x, \theta)|^p\,dS, \quad \int |D^l \varphi(x, \theta)|^p\,dS$$

* Мы используем здесь обозначения и терминологию статей ([1,2]).

ограничены независимо от x; D^l означает любую производную порядка l по декартовым координатам точки θ. При $p \geqslant 2$ условия теоремы 1 очевидно, выполнены, если $\Phi(x, \theta) \hat{\in} W_2^{(m)}(S)$; как это можно извлечь из результатов статьи ([3]), при $p < 2$ условия теоремы 1 выполнены, если $\Phi(x, \theta) \hat{\in} W_2^{(l)}(S)$, $l \geqslant (m-1)\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{p'}\right) + 1$.

Теорема 2. *Пусть символ $\Phi(x, \theta)$ сингулярного оператора A разлагается в ряд по сферическим функциям*

$$\Phi(x, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=1}^{k_n} a_n^{(k)}(x)\, Y_{n,m}^{(k)}(\theta). \qquad (3$$

Если $\Phi(x, \theta) \hat{\in} W_2^{(l)}(S)$, где $l = m$ при $p \geqslant 2$ и $l \geqslant (m-1)\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{p}\right) +$ при $p < 2$, то оператор A разлагается в сходящийся по норме ряд

$$A = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=1}^{k_n} a_n^{(k)}(x)\, A_n^{(k)} + T, \qquad (4$$

где

$$A_0^{(1)} = I, \quad A_n^{(k)} u = \frac{\Gamma((n+m)/2)}{\pi^{m/2} i^n \Gamma(n/2)} \int_{E_m} \frac{Y_{n,m}^{(k)}(\theta)}{r^m} u(y)\, dy$$

есть сингулярный оператор с символом $Y_{n,m}^k(\theta)$; T — некоторый вполн непрерывный в $\mathcal{L}_p(E_m)$ оператор.

Доказательство основано на теореме 1 и на том, что в силу результато статьи ([3]) остаток ряда (3) стремится в метрике $W_{p'}^{(m-1)}(S)$ к нулю рав номерно относительно x.

Лемма. *Пусть D — конечная область пространства E_m, содержа щая начало координат внутри или на границе; λ — постоянная, заклю ченная в пределах $0 < \lambda < m$; $A(x, y)$ — ограниченная измеримая функ ция. Интегральный оператор со слабой особенностью*

$$\int_D \frac{A(x, y)}{r^{\lambda}} u(y)\, dy$$

ограничен в пространстве $\mathcal{L}_p(|x|^{\beta}; D)$ функций, суммируемых в D с степенью p и с весом $|x|^{\beta}$, если $-m < \beta < mp/p'$.

Доказательство основано на неравенстве Гельдера и на теореме о ядре произведения интегральных операторов со слабой особенностью.

Теорема 3. *Пусть A и B — сингулярные операторы с символами $\Phi_A(x, \theta)$ и $\Phi_B(x, \theta)$. Допустим, что Φ_A, $\Phi_B \hat{\in} W_2^{(l)}(S)$, где $l \geqslant m$ при $p \geqslant 2$ и $l \geqslant (m-1)\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{p'}\right) + 1$ при $p < 2$, и что стереографическое преобразование переводит функции $\Phi_A(x, \theta)$ и $\Phi_B(x, \theta)$ в функции от ξ и θ, непрерывные на Σ по ξ равномерно относительно θ. Тогда оператор $AB - BA$ вполне непрерывен в $\mathcal{L}_p(E_m)$ и символ произведения AB равен произведению $\Phi_A(x, \theta)\, \Phi_B(x, \theta)$.*

Перечисленные результаты позволяют установить, что для сингулярных уравнений, символы которых удовлетворяют условиям теоремы 3, верны теоремы о нормальной разрешимости и о равенстве нулю индекса в пространстве.

3°. В статье ([2]) был указан способ эквивалентной регуляризации сингулярного уравнения, символ которого нигде не обращается в нуль и удовлетворяет некоторым условиям гладкости. Мы укажем здесь другой способ, более простой, но требующий некоторых дополнительных ограничений.

Пусть символ уравнения (1) $\Phi(x, \theta) \in W_2^{(m)}(S)$ и непрерывен на Σ авномерно относительно θ. Как обычно, примем, что символ нигде не бращается в нуль; примем еще следующее дополнительное допущение: *очки* $\zeta = 0$ *и* $\zeta = \infty$ *комплексной* λ*-плоскости можно соединить гладкой ривой* L*, не пересекающейся с множеством значений символа.* Рассмотим уравнение

$$u - \lambda(u - Au) + Tu = g(x); \tag{5}$$

усть в этом уравнении λ находится на кривой $\widetilde{L}$, в которую переходит ривая L при преобразовании $\zeta = (\lambda - 1)/\lambda$. Можно считать, что L не роходит через точку $\zeta = 1$ и тогда кривая $\widetilde{L}$ ограничена; концы этой ривой совпадают с точками $\lambda = 0$ и $\lambda = 1$.

Нетрудно видеть, что символ уравнения (5), равный $1 - \lambda + \lambda\Phi$, граничен по модулю снизу не зависящей от λ положительной постоянной. Отсюда вытекает следующее: если $\lambda \in \widetilde{L}$, то сингулярный оператор

$$H_\lambda u = \int_\Pi \frac{1 - \Phi(x, \theta)}{1 - \lambda + \lambda\Phi(x, \theta)} d\varepsilon(\theta) u,$$

имвол которого равен $(1 - \Phi)/(1 - \lambda + \lambda\Phi)$, ограничен по норме некоорой постоянной C, которая не зависит от λ.

Полагая $\lambda = 0$, найдем, что $\|I - A\| \leqslant C$, и поэтому, если $|\lambda_0| \leqslant {}^1/_2 C$, о оператор $[I - \lambda_0(I - A)]^{-1}$ определен на всем пространстве $\mathcal{L}_p(E_m)$ ограничен; его символ равен $(1 - \lambda_0 + \lambda_0\Phi)^{-1}$. Умножив слева обе асти уравнения (5) на упомянутый оператор, мы придем к равносильному уравнению с символом

$$\frac{1 - \lambda + \lambda\Phi}{1 - \lambda_0 + \lambda_0\Phi} = 1 - \frac{(\lambda - \lambda_0)(1 - \Phi)}{1 - \lambda_0 + \lambda_0\Phi}.$$

Обе части уравнения умножим слева на оператор $[I - (\lambda - \lambda_1) H_{\lambda_0}]^{-1}$, де $|\lambda_1 - \lambda_0| \leqslant {}^1/_2 C$, что в свою очередь приведет нас к уравнению с имволом

$$1 - \frac{(\lambda - \lambda_1)(1 - \Phi)}{1 - \lambda_1 + \lambda_1\Phi},$$

авносильному уравнению (5). Продолжая этот процесс, мы в интересующем нас случае $\lambda = 1$ после k шагов получим уравнение с символом

$$1 - \frac{(1 - \lambda_k)(1 - \Phi)}{1 - \lambda_k + \lambda_k\Phi}.$$

ри k достаточно большом можно сделать $\lambda_k = 1$, и мы приходим к равнению с символом 1, что и требовалось; по построению оно эквивалентно уравнению (1).

Пример одномерного сингулярного уравнения показывает, что в бщем случае указанный здесь прием «продолжения по параметру» еприменим, если множество значений символа не удовлетворяет сформулированному выше условию. Однако, если $p = 2$, то это условие ожно отбросить, заменив его таким: *уравнение* (1) *разрешимо*. В самом еле, тогда это уравнение равносильно следующему

$$(A^* + T^*)(A + T) u = (A^* + T^*) g. \tag{6}$$

Символ уравнения (6) равен $|\Phi(x, \theta)|^2$, в качестве кривой L для того уравнения можно взять вещественную отрицательную полуось, и, ледовательно, к уравнению (6) метод продолжения по параметру прииним.

Поступило
18 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Г. Михлин, ДАН, 117, № 1 (1957). [2] С. Г. Михлин, Вестн. ЛГУ, № 1 956). [3] С. Г. Михлин, ДАН, 126, № 2 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

МАТЕМАТИК

В. А. ПЛИСС

ОБ ИНВАРИАНТНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ СИСТЕМЫ ДВУХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 18 XII 1959)

Рассмотрим систему двух дифференциальных уравнений

$$\frac{dx}{dt} = f_1(x, y, t) + \mu R_1(x, y, t, \mu),$$
$$\frac{dy}{dt} = f_2(x, y, t) + \mu R_2(x, y, t, \mu),$$

где функции f_1, f_2, R_1 и R_2 непрерывны, периодичны по t с периодом ω равномерно аналитичны по x, y в окрестности каждой точки x, y пр $t \in [0, \omega]$ и достаточно малых $|\mu|$.

Будем предполагать, что при $\mu = 0$ система (1) имеет инвариантну поверхность M_0 гомеоморфную тору, и поставим вопрос о том, когда можн указать такое $\mu_0 > 0$, что при $|\mu| < \mu_0$ система (1) имеет инвариантную по верхность M_μ. Аналогичный вопрос решался Левинсоном ([1]), Дилиберто Хаффордом ([2]), Маркусом ([3]) и Кусисом ([4]). Все эти авторы предполагали что либо число вращения на тороидальной поверхности M_0 иррационально либо все решения, располагающиеся на этой поверхности, периодически Мы будем рассматривать тот случай, когда число вращения на M_0 рацио нально и не все решения, располагающиеся на M_0, периодические.

Систему (1) естественно рассматривать в тороидальном пространстве отождествив плоскости $t = n\omega$ $(n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$.
Пусть

$$x = \varphi(x_0, y_0, t, \mu), \quad y = \psi(x_0, y_0, t, \mu)$$

решение системы (1) с начальными данными $x = x_0$, $y = y_0$ при $t =$ Предположим, что решение системы (1) с начальными данными $x = x$ $y = y_0$ при $t = 0$ продолжимо на промежуток $0 \leqslant t \leqslant \omega$. Поставим в соответ ствие точке x_0, y_0 точку $x = \varphi(x_0, y_0, \omega, \mu)$, $y = \psi(x_0, y_0, \omega, \mu)$. Полученно таким образом преобразование обозначим через I_μ.

В дальнейшем будем предполагать, что существует замкнутая жордан ва кривая Γ_0 без самопересечений, инвариантная относительно преобраз вания I_0. Проведем через кривую Γ_0 всевозможные интегральные кривы системы (1) при $\mu = 0$, тогда получим инвариантную поверхность M_0, г меоморфную тору. Предположим, что на M_0 располагаются замкнуты интегральные кривые (периодические решения) системы (1) при $\mu =$ Известно ([5,6]), что все эти решения имеют общий период $k\omega$ (k натуральное Мы будем предполагать, что эти периодические решения не имеют хара теристических показателей, равных нулю. Кроме того, будем считать, чт инвариантная поверхность M_0 асимптотически устойчива (об устойчивост инвариантных множеств см. ([7])).

1. Выясним несколько подробнее структуру поверхности M_0. Отметим что на M_0 может располагаться лишь конечное число замкнутых интегра ных кривых. Из устойчивости множества M_0 следует, что один из характ ристических показателей любого периодического решения, лежащего н M_0, отрицателен.

Каждому периодическому решению соответствует на Γ_0 k неподвижных относительно I_0^k точек. Будем говорить, что точка p, неподвижная относительная I_0^k, неустойчива, если для любой точки $q \in \Gamma_0$ и лежащей достаточно близко к p имеет место соотношение

$$I_0^{-kn}(q) \xrightarrow[n\to+\infty]{} p. \tag{3}$$

В противном случае неподвижную точку p назовем устойчивой. Для устойчивой точки справедливо соотношение

$$I_0^{kn}(q) \xrightarrow[n\to+\infty]{} p, \tag{4}$$

если $q \in \Gamma_0$ и q располагается достаточно близко к p. Нетрудно видеть, что на Γ_0 устойчивые и неустойчивые неподвижные точки располагаются поочередно.

Пусть $p_j = (x_j, y_j)$ — неустойчивая неподвижная относительно I_0^k точка кривой Γ_0. Тогда один из характеристических показателей периодического решения $x = \varphi(x_j, y_j, t, 0)$, $y = \psi(x_j, y_j, t, 0)$ положителен. Можно доказать, что корни характеристического уравнения, соответствующего этому периодическому решению, положительны. А тогда ([8]) в окрестности решения $x = \varphi(x_j, y_j, t, 0)$, $y = \psi(x_j, y_j, t, 0)$ система (1) представляется в виде

$$\frac{d\xi}{dt} = \lambda_1\xi + F_1(\xi, \eta, t), \quad \frac{d\eta}{dt} = \lambda_2\eta + F_2(\xi, \eta, t), \tag{5}$$

где $\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 < 0$; F_1 и F_2 — ряды по степеням ξ и η с непрерывными и $k\omega$-периодическими коэффициентами.

А. М. Ляпунов ([8]) доказал, что в окрестности решения $\xi = \eta = 0$ система (5) имеет однопараметрическое семейство решений

$$\xi = ce^{\lambda_1 t} + \sum_{m=2}^{\infty} L_m(t)\, c^m e^{m\lambda_1 t}, \quad \eta = \sum_{m=2}^{\infty} M_m(t)\, c^m e^{m\lambda_2 t}, \tag{6}$$

где функции $L_m(t)$ и $M_m(t)$ периодичны, а ряды, стоящие справа в (6), сходятся равномерно при достаточно малых $|c|$ и всех $t \leqslant 0$.

Рассмотрим кривую Λ_j вида

$$\xi = c + \sum_{m=2}^{\infty} L_m(0)\, c^m, \quad \eta = \sum_{m=2}^{\infty} M_m(0)\, c^m \quad \text{при } |c| \leqslant \alpha, \tag{7}$$

где $\alpha > 0$ достаточно мало. Нетрудно доказать, что кривая Λ_j лежит на Γ_0. Введем в рассмотрение множество

$$\mathcal{H}_j = \sum_{s=0}^{\infty} I_0^s(\Lambda_j). \tag{8}$$

Множество это представляет собой k открытых дуг, лежащих на Γ_0. Концами своими эти дуги примыкают к устойчивым, неподвижным относительно I_0^k точкам. Если кроме решения, проходящего через p_j, система (1) при $\mu = 0$ не имеет на M_0 периодических решений с положительными характеристическими показателями, то замыкание множества $\mathcal{H}_j$ совпадает с Γ_0. Если же такие решения имеются, то для каждого из них следует построить множество $\mathcal{H}_j$, и замыкание суммы всех этих множеств даст Γ_0.

2. Теорема 1. *Предположим, что*:

1) *при* $\mu = 0$ *система* (1) *имеет инвариантную поверхность* M_0, *гомеоморфную тору*;

2) *поверхность M_0 асимптотически устойчива;*

3) *на поверхности M_0 имеются периодические решения;*

4) *оба характеристических показателя каждого из периодических решений, лежащих на M_0, отличны от нуля.*

Тогда существует такое $\mu_0 > 0$, что при $|\mu| \leqslant \mu_0$ система (1) *имеет инвариантную поверхность M_μ, гомеоморфную тору.*

Сделанные нами предположения позволяют доказать не только существование поверхности M_μ, но и ее устойчивость.

Теорема 2. *Если выполнены предположения теоремы* 1, *то существует такое $\mu_0 > 0$, что при $|\mu| \leqslant \mu_0$ поверхность M_μ асимптотически устойчива.*

3. Исследуем вопрос о грубости системы (1) при $\mu = 0$. Как следует из результатов Е. А. Барбашина ([7]), при сделанных предположениях существуют две гладких поверхности S_1 и S_2, гомеоморфных тору и такие, что: а) S_2 лежит внутри области, ограничиваемой S_1; б) все решения системы (1) при $\mu = 0$ при возрастании t входят внутрь области G, которую ограничивают поверхности S_1 и S_2; в) поверхность M_0 лежит внутри G; г) любое решение системы (1) с $\mu = 0$, начинающееся в G, стремится к M_0 при $t \to +\infty$.

Определение. Назовем систему (1) с $\mu = 0$ грубой в G, если по любому $\varepsilon > 0$ можно указать такое $\delta > 0$, что при всех $|\mu_0| < \delta$ существует топологическое преобразование T области G на себя со следующими свойствами: 1) расстояние между точками $p \in G$ и $T(p)$ меньше, чем ε; 2) T преобразует интегральные кривые системы (1) с $\mu = 0$ в интегральные кривые системы (1) с $\mu = \mu_0$.

Отметим, что это определение является видоизменением определения, данного А. А. Андроновым и Л. С. Понтрягиным ([9]).

Теорема 3. *Если выполнены условия теоремы* 1, *то система* (1) *с $\mu = 0$ грубая в $\bar{G}$.*

4. При некоторых дополнительных предположениях относительно поведения решений системы (1) при $\mu = 0$ можно доказать гладкость кривой Γ_μ и, следовательно, поверхности M_μ.

Пусть $q \in \Gamma_0$ — устойчивая, неподвижная относительно преобразования I_0^k точка. Через точку q проходит периодическое решение $x = \varphi(t)$, $y = \psi(t)$. Предположим, что корни характеристического уравнения, соответствующего этому решению, положительны и различны. Тогда в окрестности решения $x = \varphi(t)$, $y = \psi(t)$ система (1) может быть представлена в виде (5), где $\lambda_2 < \lambda_1 < 0$. Будем называть направление, соответствующее в плоскости x, y $(t = 0)$ направлению оси $O\xi$, главным направлением.

Теорема 4. *Предположим, что выполнены условия теоремы* 1.

Предположим, кроме того, что:

1) *характеристическое уравнение, соответствующее каждому устойчивому периодическому решению, лежащему на M_0, имеет положительные и различные корни;*

2) *кривая Γ_0 гладкая;*

3) *в каждой устойчивой инвариантной относительно I_0^k точке кривая Γ_0 касается главного направления.*

Тогда поверхность M_μ гладкая.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
3 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] N. Levinson, Ann. of Math., **52**, 727 (1950). [2] S. P. Diliberto, G. Huffford, Contributions to the Theory of Nonlinear Oscillations, **3**, 1956. [3] M. D. Marcus, ibid. [4] P. Koosis, ibid. [5] А. Пуанкаре, О кривых, определяемых дифференциальными уравнениями, М.—Л., 1947. [6] В. В. Немыцкий, В. В. Степанов, Качественная теория дифференциальных уравнений, М.—Л., 1949. [7] Е. А. Барбашин, Матем. сборн., **29**, в. 2 (1951). [8] А. М. Ляпунов, Общая задача об устойчивости движения, М.—Л., 1950. [9] А. А. Андронов, Л. С. Понтрягин, ДАН, **14**, № 5 (1937).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

МАТЕМАТИКА

В. С. РЯБЕНЬКИЙ

О ТАБЛИЦАХ И ИНТЕРПОЛЯЦИИ ФУНКЦИЙ ИЗ НЕКОТОРОГО КЛАССА

(*Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 20 XII 1959*)

Класс функций $E_s^\alpha(C)$ состоит из всех функций $f(x_1, \ldots, x_s)$,

$$f(x_1, \ldots, x_s) = \sum_{m_1, \ldots, m_s = -\infty}^{\infty} C(m_1, \ldots, m_s)\, e^{2\pi i (m_1 x_1 + \ldots + m_s x_s)},$$

коэффициенты Фурье $C(m_1, \ldots, m_s)$ которых удовлетворяют неравенству

$$|C(m_1, \ldots, m_s)| \leqslant \frac{C}{(\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s)^\alpha},$$

где $\bar{m}_\nu = \max(|m_\nu|, 1)$, $\alpha > 1$ и C не зависит от $m_1, \ldots, m_s$.

Лемма 1. *Пусть $f \in E_s^\alpha(C)$. Для каждого простого $N > s$ можно указать целые числа $a_1, \ldots, a_s$ такие, что*

$$\left| \int_0^1 \ldots \int_0^1 f(x_1, \ldots, x_s)\, dx_1 \ldots dx_s - \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} f\left(\frac{ka_1}{N}, \ldots, \frac{ka_s}{N}\right) \right| \leqslant A_0 C N^{-\alpha} \ln^{\alpha s} N,$$

где $A_0 = A_0(\alpha, s)$ *.

Доказательство содержится в доказательстве теоремы 1 работы [1].

Лемма 2. *Если $f \in E_s^\alpha(C)$, $\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s < N_1$, то*

$$\varphi(x_1, \ldots, x_s) \equiv f(x_1, \ldots, x_s)\, e^{-2\pi i (n_1 x_1 + \ldots + n_s x_s)} \in E_s^\alpha(A_1 C N_1^\alpha).$$

Доказательство. Заметим, что $\dfrac{\bar{m}}{\overline{(m-n)}\,\bar{n}} < A$, где A — постоянная, не зависящая от m и n. Пусть $C(m_1, \ldots, m_s)$ и $C'(m_1, \ldots, m_s)$ — коэффициенты Фурье соответственно функций f и φ. Тогда

$$|C'(m_1, \ldots, m_s)| = |C(m_1 - n_1, \ldots, m_s - n_s)| \leqslant \frac{C}{(\overline{m_1 - n_1} \ldots \overline{m_s - n_s})^\alpha} =$$

$$= \frac{C \cdot (\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s)^\alpha}{(\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s)^\alpha} \left[\frac{\bar{m}_1}{\overline{(m_1 - n_1)}\,\bar{n}_1} \cdots \frac{\bar{m}_s}{\overline{(m_s - n_s)}\,\bar{n}_s} \right]^\alpha \leqslant \frac{C A^{\alpha s} N_1^\alpha}{(\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s)^\alpha},$$

что и доказывает лемму.

---

* Здесь и далее через $A_\nu = A_\nu(\alpha, s)$ обозначены постоянные, зависящие только от α и s.

Лемма 3. *Если* $1 < N_1 < N$, $\alpha > 1$, *то справедливы оценки*

$$\sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \geqslant N_1} (\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^{-\alpha} \leqslant A_2 N_1^{-(\alpha-1)} \ln^{s-1} N,$$

$$\sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s < N_1} 1 \leqslant A_3 N_1 \ln^{s-1} N.$$

Доказательство. Лемма доказывается элементарно индукцией по s. Обозначим

$$N_1 = [\sqrt{N} \ln^{s/2} N],$$

$$\tilde{C}(m_1, \dots, m_s) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} f\left(\frac{ka_1}{N}, \dots, \frac{ka_s}{N}\right) e^{-2\pi i \frac{a_1 m_1 + \dots + a_s m_s}{N} k} \tag{1}$$

$$P(x_1, \dots, x_s) = \sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s < N_1} \tilde{C}(m_1, \dots, m_s) e^{2\pi i (m_1 x_1 + \dots + m_s x_s)}.$$

Тригонометрический многочлен (1) можно понимать как интерполяционный многочлен для функции $f(x_1, \dots, x_s)$, построенный по таблице значений этой функции в точках $\left(\frac{ka_1}{N}, \dots, \frac{ka_s}{N}\right)$, $k = 1, 2, \dots, N$. Сетку, образованную этими точками в пространстве $x_1, \dots, x_s$, будем называть параллелепипедальной.

Теорема. *Если* $f \in E_s^{\alpha}(C)$, *то справедлива оценка*

$$\int_0^1 \dots \int_0^1 |f(x_1, \dots, x_s) - P(x_1, \dots, x_s)|^2 \, dx_1 \dots dx_s = O(N^{-\alpha+1/2} \ln^{(\alpha+1/2)s-1} N).$$

Доказательство. Применяя сокращенные обозначения, получим

$$\int |f(\mathbf{x}) - P(\mathbf{x})|^2 \, d\mathbf{x} = \sum_{\bar{m}_2 \dots \bar{m}_s < N_1} |C(\mathbf{m}) - \tilde{C}(\mathbf{m})|^2 + \sum_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \geqslant N_1} |C(\mathbf{m})|^2, \tag{2}$$

где

$$\tilde{C}(\mathbf{m}) = \tilde{C}(m_1, \dots, m_s),$$

$$C(\mathbf{m}) = \int_0^1 \dots \int_0^1 f(x_1, \dots, x_s) e^{-2\pi i (x_1 m_1 + \dots + x_s m_s)} \, dx_1 \dots dx_s.$$

В силу определения $\tilde{C}(\mathbf{m})$, пользуясь леммами 1 и 2, получим

$$|C(\mathbf{m}) - \tilde{C}(\mathbf{m})| \leqslant A_4 C N_1^{\alpha} N^{-\alpha} \ln^{\alpha s} N. \tag{3}$$

Замечая, что $|C(\mathbf{m})|^2 \leqslant C^2 (\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^{-2\alpha}$, согласно лемме 3 из (2) и (3) получим

$$\int |f(\mathbf{x}) - P(\mathbf{x})|^2 \, d\mathbf{x} \leqslant A_5 C^2 (N_1^{2\alpha+1} N^{-2\alpha} \ln^{2\alpha s + s - 1} N + N_1^{-(2\alpha-1)} \ln^{s-1} N) =$$

$$= O(N^{-(\alpha-1)/2} \ln^{(\alpha+1/2)s-1} N),$$

где константа в O зависит от α, s и C.

Сравним таблицы значений функций $f \in E_s^{\alpha}(C)$ в точках параллелепипедальной сетки с таблицами значений функций $f \in E_s^{\alpha}(C)$ в узлах кубической сетки, стороны которой параллельны координатным осям и имеют длину $h = 1/n$. Число всех точек сетки, лежащих в единичном кубе,

есть $N \approx n^s$. Любая интерполяционная формула, построенная по таблицам значений функций $f \in E_s^\alpha(C)$ в узлах кубической сетки, имеет остаточный член порядка не выше $O(N^{-2\alpha/s})$, который уменьшается с ростом s. Для доказательства этого утверждения достаточно заметить, что функция $f_1(x_1, \ldots, x_s) \equiv 0$ и функция $f_2(x_1, \ldots, x_s) = 2C \frac{\sin n\pi x_1}{n^\alpha} \in E_s^\alpha(C)$ имеют одинаковые таблицы (тождественный нуль), хотя

$$\int |f_1(\mathbf{x}) - f_2(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} = \frac{2C^2}{n^{2\alpha}} = O(N^{-\frac{2\alpha}{s}}).$$

После окончания работы мне стало известно, что независимо от меня близкими вопросами занимался С. А. Смоляк (см. [2]).

Поступило
10 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. М. Коробов, ДАН, **124**, № 6, 1207 (1959). [2] С. А. Смоляк, ДАН, **131**, № 5 (1960).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

МАТЕМАТИКА

С. А. СМОЛЯК

ИНТЕРПОЛЯЦИОННЫЕ И КВАДРАТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ НА КЛАССАХ W_s^α и E_s^α

(*Представлено академиком А. М. Колмогоровым 20 XII 1959*)

Обозначим $W_s^\alpha(1)$ (и соответственно $E_s^\alpha(1)$) класс комплекснозначных функций $f(x_1,\ldots,x_s)=f(\mathbf{x})$, имеющих период 1 по каждому переменному и разлагающихся в ряд Фурье

$$f(\mathbf{x})=\sum_{\mathbf{m}} C_{\mathbf{m}} e^{2\pi i(\mathbf{m},\mathbf{x})}, \tag{1}$$

где

$$\sum_{\mathbf{m}} |(\bar m_1\ldots\bar m_s)^\alpha C_{\mathbf{m}}|^2 \leqslant 1 \quad \left(\text{соответственно } |C_{\mathbf{m}}|\leqslant \frac{1}{(\bar m_1\ldots\bar m_s)^\alpha}\right). \tag{2}$$

Здесь $\bar m=\max(1,|m|)$. По поводу классов W_s^α и E_s^α см. работы ([1],[2]).

В настоящей работе оцениваются сверху и снизу величины

$$\Delta_1(\alpha)=\min_{\mathbf{a}} \inf_{\varphi_k(\mathbf{x})\in L_2} \sup_{f(\mathbf{x})\in W_s^\alpha(1)} \int_0^1\!\!\ldots\!\int \left| f(\mathbf{x})-\sum_{k=}^{N} f\left(\frac{k\mathbf{a}}{N}\right)\varphi_k(\mathbf{x})\right|^2 d\mathbf{x}$$

$$\Delta_2(\alpha)=\min_{\mathbf{a}} \inf_{\varphi_k(\mathbf{x})\in L_2} \sup_{f(\mathbf{x})\in E_s^\alpha(1)} \int_0\!\!\ldots\!\int \left| f(\mathbf{x})-\sum_{k=1}^{N} f\left(\frac{k\mathbf{a}}{N}\right)\varphi_k(\mathbf{x})\right|^2 d\mathbf{x}. \tag{3}$$

Из $W_s^\alpha(1)\subset E_s^\alpha(1)$ следует сразу, что $\Delta_1(\alpha)\leqslant\Delta_2(\alpha)$. Обратно, из $f(\mathbf{x})\in E_s^\alpha(1)$ следует, что при любом $\varepsilon>0$ $\frac{1}{C(\varepsilon)} f(\mathbf{x})\in W_s^{\alpha-1/2-\varepsilon}(1)$, откуда $\Delta_2(\alpha)\leqslant C^2(\varepsilon)\,\Delta_1(\alpha-1/2-\varepsilon)$. Используя это неравенство, можно из оценок $\Delta_1(\alpha)$ получать оценки для $\Delta_2(\alpha)$, однако таким путем для $\Delta_2(\alpha)$ получаются лишь менее законченные результаты (см. теорему 2).

Теорема 1.

$$\frac{1}{2N^\alpha}\leqslant\Delta_1(\alpha)\leqslant C(\alpha,s)\frac{\ln^{\alpha(2s-1)}N}{N^\alpha} \quad \textit{при } \alpha\geqslant 1,\ s\geqslant 2. \tag{4}$$

Верхняя оценка имеет место при N простом.

Доказательство. Пусть $\varphi_k(\mathbf{x})$ разлагается в сходящийся в среднем ряд Фурье $\varphi_k(\mathbf{x})=\sum_{\mathbf{n}} C_{\mathbf{n},k} e^{2\pi i(\mathbf{n},\mathbf{x})}$ и ряд (1) сходится к $f(\mathbf{x})$ в точках $\mathbf{x}=\vec\xi_k=k\mathbf{a}/N$ ($k=1,2,\ldots,N$; $\mathbf{a}$ — целочисленный вектор). Тогда, пользуясь обозначениями $\delta_{\mathbf{mn}}=0$ при $\mathbf{m}\neq\mathbf{n}$, $\delta_{\mathbf{mm}}=1$, можно показать, что

$$\int_0\!\!\ldots\!\int \left| f(\mathbf{x})-\sum_{k=1}^{N} f(\vec\xi_k)\varphi_k(\mathbf{x})\right|^2 d\mathbf{x}=\sum_{\mathbf{n}}\left|\sum_{\mathbf{m}} C_{\mathbf{m}}\left\{\sum_{k=1}^{N} C_{\mathbf{n}k} e^{2\pi i(\mathbf{m},\vec\xi_k)}-\delta_{\mathbf{mn}}\right\}\right|^2=$$

$$=\sum_{\mathbf{n}}\left|\sum_{\mathbf{m}} C_{\mathbf{m}}\lambda_{\mathbf{mn}}\right|^2. \tag{5}$$

Заметим, что при любом фиксированном $\mathbf{n}$

$$\Delta_1(\alpha) \geqslant \min_{\mathbf{a}} \inf_{\varphi_k(\mathbf{x}) \in L_2} \sup_{f(\mathbf{x}) \in W_s^{\alpha}(1)} \left| \sum_{\mathbf{m}} C_{\mathbf{m}} \lambda_{\mathbf{mn}} \right|^2 = \min_{\mathbf{a}} \inf_{\varphi_k(\mathbf{x}) \in L_2} \sum_{\mathbf{m}}' \frac{|\lambda_{\mathbf{mn}}|^2}{(\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s)^{2\alpha}}. \quad (6)$$

Но

$$\sum_{\mathbf{m}}' \frac{|\lambda_{\mathbf{mn}}|^2}{(\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s)^{2\alpha}} = \sum_{k,l=1}^{N} C_{\mathbf{n},k} \bar{C}_{\mathbf{n},l} \left(\sum_{\mathbf{m}}' \frac{e^{2\pi i \frac{(k-l)(\mathbf{m},\mathbf{a})}{N}}}{(\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s)^{2\alpha}} \right) -$$

$$- \sum_{k=1}^{N}{}' \frac{C_{\mathbf{n},k} e^{2\pi i \frac{k(\mathbf{n},\mathbf{a})}{N}} + \bar{C}_{\mathbf{n},k} e^{-2\pi i \frac{k(\mathbf{n},\mathbf{a})}{N}}}{(\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s)^{2\alpha}} + \frac{1}{(\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s)^{2\alpha}}.$$

Обозначая через $R_{\mathbf{n}}(\mathbf{a})$ минимум написанного выражения по $C_{\mathbf{n}1}, \ldots, C_{\mathbf{n}N}$, после преобразований получим

$$R_{\mathbf{n}}(\mathbf{a}) = (\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s)^{-2\alpha} - \frac{(\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s)^{-4\alpha}}{\sum_{(\mathbf{m},\mathbf{a}) \equiv (\mathbf{n},\mathbf{a}) \pmod N}{}' (\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s)^{-2\alpha}} = \frac{1}{(\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s)^{2\alpha} + \left(\sum_{\substack{(\mathbf{m},\mathbf{a}) \equiv (\mathbf{n},\mathbf{a}) \\ \mathbf{m} \neq \mathbf{n}}}{}' (\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s)^{-2\alpha} \right)}. \quad (7)$$

Поэтому

$$R_{\mathbf{n}}(\mathbf{a}) \geqslant \frac{1}{(\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s)^{2\alpha} + (\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s)^{2\alpha}} \quad (8)$$

для любых $\mathbf{m} \neq \mathbf{n}$, $(\mathbf{m}, \mathbf{a}) \equiv (\mathbf{n}, \mathbf{a}) \pmod N$. Пользуясь принципом Дирихле, при $s \geqslant 2$ можно доказать, что для любого $\mathbf{a}$ существуют $\mathbf{m}$ и $\mathbf{n}$ с этими свойствами, причем $\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s \leqslant \sqrt{N}$, $\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s \leqslant \sqrt{N}$. Тогда из (6) и (8) будет следовать первое из неравенств (4).

Для получения верхней оценки в (4) заметим, что в силу (2)

$$\sum_{\mathbf{n}}' \left| \sum_{\mathbf{m}}' C_{\mathbf{m}} \lambda_{\mathbf{mn}} \right|^2 \leqslant \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{m}}' \frac{|\lambda_{\mathbf{mn}}|^2}{(\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s)^{2\alpha}}. \quad (9)$$

Поэтому в силу (5), а также ввиду того, что внутренняя сумма в (9) зависит только от $C_{\mathbf{n}1}, \ldots, C_{\mathbf{n}N}$,

$$\Delta_1(\alpha) \leqslant \min_{\mathbf{a}} \inf_{\varphi_k(\mathbf{x}) \in L_2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{m}}' \frac{|\lambda_{\mathbf{mn}}|^2}{(\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s)^{2\alpha}} = \min_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{n}} \inf_{C_{\mathbf{n}k}} \sum_{\mathbf{m}}' \frac{|\lambda_{\mathbf{mn}}|^2}{(\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s)^{2\alpha}} = \min_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{n}} R_{\mathbf{n}}(\mathbf{a}). \quad (10)$$

Используя (7), можно написать

$$\Delta_1(\alpha) \leqslant \min_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{n}} \left\{ (\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s)^{-2\alpha} - \frac{(\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s)^{-4\alpha}}{\sum_{(\mathbf{m},\mathbf{a}) \equiv (\mathbf{n},\mathbf{a})}{}' (\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s)^{-2\alpha}} \right\} =$$

$$= \min_{\mathbf{a}} \sum_{\mu=0}^{N-1}{}' \left\{ \sum_{(\mathbf{n},\mathbf{a}) \equiv \mu} (\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s)^{-2\alpha} - \frac{\sum_{(\mathbf{n},\mathbf{a}) \equiv \mu} (\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s)^{-4\alpha}}{\sum_{(\mathbf{n},\mathbf{a}) \equiv \mu}{}' (\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s)^{-2\alpha}} \right\}. \quad (11)$$

Из тривиального неравенства

$$u_1 + u_2 + \ldots - \frac{u_1^2 + u_2^2 + \ldots}{u_1 + u_2 + \ldots} \leqslant 2(u_2 + u_3 + \ldots),$$

справедливого при $u_1 \geqslant u_2 \geqslant \ldots \geqslant 0$, и из (11) получим

$$\Delta_1(\alpha) \leqslant 2 \min_{\mathbf{a}} \sum_{\mu=0}^{N-1} {\sum_{(\mathbf{n},\,\mathbf{a}) \equiv \mu}}' (\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s)^{-2\alpha}, \tag{12}$$

где штрих означает, что в сумме отброшен наибольший член (или один из наибольших, если их несколько). Положим $\varepsilon(\mathbf{a};\,\mathbf{n}) = 0$, если член $(\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s)^{-2\alpha}$ отброшен в (12), и $\varepsilon(\mathbf{a};\,\mathbf{n}) = 1$, если не отброшен. Положим еще $\delta_N(z) = 1$, если $z \equiv 0 \pmod N$, и $\delta_N(z) = 0$ в противном случае. Наконец, для удобства записи введем обозначение $\bar{n}_1 \ldots \bar{n}_s = |\mathbf{n}|$ и будем писать $\mathbf{m} < \mathbf{n}$, если $\mathbf{m} \neq \mathbf{n}$ и $|\mathbf{m}| \leqslant |\mathbf{n}|$. Тогда из правила отбрасывания членов в (12) следует $\varepsilon(\mathbf{a};\,\mathbf{n}) \leqslant \sum\limits_{\mathbf{m}<\mathbf{n}} \delta_N((\mathbf{m}-\mathbf{n},\,\mathbf{a}))$ и неравенство (12) можно продолжить так:

$$\Delta_1(\alpha) \leqslant 2 \min_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\varepsilon(\mathbf{a};\,\mathbf{n})}{|\mathbf{n}|^{2\alpha}} \leqslant 2 \min_{\mathbf{a}} \sum_{|\mathbf{n}|<N/2} \frac{\varepsilon(\mathbf{a};\,\mathbf{n})}{|\mathbf{n}|^{2\alpha}} + 2 \sum_{|\mathbf{n}|\geqslant N/2} \frac{1}{|\mathbf{n}|^{2\alpha}} \leqslant$$

$$\leqslant 2 \left(\min_{\mathbf{a}} \sum_{|\mathbf{n}|<N/2} \frac{\varepsilon(\mathbf{a};\,\mathbf{n})}{|\mathbf{n}|^2} \right)^{\alpha} + O\left(\frac{\ln^{s-1} N}{N^{2\alpha-1}} \right) \leqslant$$

$$\leqslant 2 \left(\min_{\mathbf{a}} \sum_{|\mathbf{n}|<N/2} |\mathbf{n}|^{-2} \sum_{\mathbf{m}<\mathbf{n}} \delta_N((\mathbf{m}-\mathbf{n},\,\mathbf{a}))^{\alpha} \right) + O\left(\frac{\ln^{s-1} N}{N^{2\alpha-1}} \right) =$$

$$= 2 \left(\min_{\mathbf{a}} \sum_{\substack{\mathbf{m}<\mathbf{n} \\ |\mathbf{n}|<N/2}} \frac{\delta_N((\mathbf{m}-\mathbf{n},\,\mathbf{a}))}{|\mathbf{n}|^2} \right)^{\alpha} + O\left(\frac{\ln^{s-1} N}{N^{2\alpha-1}} \right). \tag{13}$$

Заменяя в (13) $\min\limits_{\mathbf{a}}$ средним по всем возможным целочисленным векторам $\mathbf{a}$ и используя то, что при простом N из $\mathbf{m} < \mathbf{n}$, $|\mathbf{n}| < N/2$ следует $\mathbf{m} \not\equiv \mathbf{n} \pmod N$, имеем

$$\Delta_1(\alpha) \leqslant 2 \left[\frac{1}{N^s} \sum_{a_1,\ldots,a_s=0}^{N-1} \sum_{\substack{\mathbf{m}<\mathbf{n} \\ |\mathbf{n}|<N/2}} \frac{\delta_N((\mathbf{m}-\mathbf{n},\,\mathbf{a}))}{|\mathbf{n}|^2} \right]^{\alpha} + O\left(\frac{\ln^{s-1} N}{N^{2\alpha-1}} \right) =$$

$$= 2 \left[\frac{1}{N^s} \sum_{\substack{\mathbf{m}<\mathbf{n} \\ |\mathbf{n}|<N/2}} |\mathbf{n}|^{-2} \sum_{a_1,\ldots,a_s=0}^{N-1} \delta_N((\mathbf{m}-\mathbf{n},\ \mathbf{a})) \right]^{\alpha} + O\left(\frac{\ln^{s-1} N}{N^{2\alpha-1}} \right) =$$

$$= 2 \left[\frac{1}{N} \sum_{\substack{\mathbf{m}<\mathbf{n} \\ |\mathbf{n}|<N/2}} |\mathbf{n}|^{-2} \right]^{\alpha} + O\left(\frac{\ln^{s-1} N}{N^{2\alpha-1}} \right) \leqslant$$

$$\leqslant 2 \left[\frac{1}{N} \sum_{|\mathbf{n}|<N/2} \frac{1}{|\mathbf{n}|^2} \sum_{|\mathbf{m}|\leqslant|\mathbf{n}|} 1 \right]^{\alpha} + O\left(\frac{\ln^{s-1} N}{N^{2\alpha-1}} \right) =$$

$$= 2 \left[\frac{1}{N} \sum_{|\mathbf{n}|<N/2} \frac{1}{|\mathbf{n}|^2} O(|\mathbf{n}| \ln^{s-1} |\mathbf{n}|) \right]^{\alpha} + O\left(\frac{\ln^{s-1} N}{N^{2\alpha-1}} \right) = Q\left(\frac{\ln^{\alpha(2s-1)} N}{N^{\alpha}} \right),$$

что и доказывает теорему. Из доказанной теоремы сразу следует, что

$$\frac{1}{2N^{\alpha}} \leqslant \Delta_2(\alpha) \leqslant C(\alpha, s, \varepsilon) \frac{\ln^{(\alpha-1/2)(2s-1)} N}{N^{\alpha-1/2-\varepsilon}}, \quad \varepsilon > 0, \ \alpha \geqslant 3/2 + \varepsilon.$$

Однако можно получить и более точный результат, заметив, что из $f(\mathbf{x}) \in E_s^{\alpha+1/2}(1)$ следует

$$\sum_{\mathbf{m}} \left| \frac{(\bar{m}_1 \ldots \bar{m}_s)^{\alpha} C_{\mathbf{m}}}{\sqrt{\ln(\bar{m}_1+3) \ldots \ln(\bar{m}_s+3)\, \ln\ln(\bar{m}_1+3) \ldots \ln\ln(\bar{m}_s+3)}} \right|^2 \leqslant C_0^2(s),$$

рассмотрев класс функций $W_s^{'\alpha}(C_0(s))$, определяемый последним неравенством. Определяя для него $\Delta_1'(\alpha)$ равенством, аналогичным (3), и проводя оценки так же, как в предыдущей теореме, можно получить

$$\Delta_1'(\alpha) \leqslant O\left(\frac{\ln^{(2s-1)(\alpha+1)+1/2} N \cdot \ln^{2s} \ln N}{N^{\alpha}}\right), \quad \alpha \geqslant 1, \ s \geqslant 2.$$

Отсюда, так как $\Delta_2(\alpha) \leqslant \Delta_1'(\alpha - 1/2)$, получается

Теорема 2*.

$$\frac{1}{2N^{\alpha}} \leqslant \Delta_2(\alpha) \leqslant C(\alpha, s) \frac{\ln^{(2s-1)\alpha+s} N \cdot \ln^{2s} \ln N}{N^{\alpha-1/2}} \quad \text{при } \alpha \geqslant 3/2, \ s \geqslant 2.$$

Доказанные теоремы дают возможность, используя введенные . М. Коробовым параллелепипедальные сетки, интерполировать значения функций из классов W_s^{α} и E_s^{α} с большей точностью, чем это позволяют обыкновенные интерполяционные формулы с равномерной сеткой злов интерполяции, которые могут дать в нашем случае средний квадат ошибки порядка $N^{-2\alpha/s}$.

Из доказанных теорем вытекает, в частности, возможность построения квадратурных формул для интегрирования с любым суммируемым квадрате весом

$$\int_0^1 \cdots \int f(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} \approx \sum_{k=1}^{N} p_k(\rho) f\left(\frac{k\mathbf{a}}{N}\right) \tag{14}$$

достаточно хорошим остаточным членом. Действительно, если, напри-ер, $f(\mathbf{x}) \in W_s^{\alpha}(1)$ и $\rho(\mathbf{x}) \in L_2$, а

$$\int_0^1 \cdots \int \left| f(\mathbf{x}) - \sum_{k=1}^{N} f\left(\frac{k\mathbf{a}}{N}\right) \varphi_k(\mathbf{x}) \right|^2 d\mathbf{x} \leqslant O\left(\frac{\ln^{(2s-1)\alpha} N}{N^{\alpha}}\right),$$

)

$$\left| \int_0^1 \cdots \int f(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} - \sum_{k=1}^{N} f\left(\frac{k\mathbf{a}}{N}\right) \int_0^1 \cdots \int \varphi_k(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} \right| \leqslant O\left(\frac{\ln^{(s-1/2)\alpha} N}{N^{\alpha/2}}\right),$$

о существенно улучшить эту квадратурную формулу уже нельзя, поскольку имеет место следующая общая теорема:

Теорема 3. *Пусть* $\rho(\mathbf{x}) \in W_s^{\beta}(1)$, *причем* $\beta \leqslant \alpha$, $\alpha + \beta \geqslant 1$, $s \geqslant 2$. *огда существуют такие числа* $p_k(\rho)$ *и такой целочисленный вектор* $\mathbf{a}$, *то для любой* $f(\mathbf{x}) \in W_s^{\alpha}(1)$

$$\left| \int_0^1 \cdots \int f(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} - \sum_{k=1}^{N} p_k(\rho) f\left(\frac{k\mathbf{a}}{N}\right) \right| \leqslant C(\alpha, \beta, s) \frac{\ln^{(\alpha+\beta)(s-1/2)} N}{N^{(\alpha+\beta)/2}}. \tag{15}$$

другой стороны, существует такая функция $\rho(\mathbf{x}) \in W_s^{\beta}(1)$, *что, какоы бы ни были* $\mathbf{a}$ *и* $p_k(\rho)$, *всегда найдется* $f(\mathbf{x}) \in W_s^{\alpha}(1)$ *такая, для которой левая часть* (15) *будет больше* $1/2 \, N^{-(\alpha+\beta)/2}$.

Доказательство проводится аналогично доказательству теоремы 1.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. М. Коробов, ДАН, **124**, № 6, 1207 (1959). [2] С. А. Смоляк, ДАН, **131**, 1 (1960). [3] В. С. Рябенький, ДАН, **131**, № 5 (1960).

* После окончания этой работы автору стало известно, что В. С. Рябеньким была езависимо получена несколько более точная верхняя оценка $\Delta_2(\alpha)$ (см. [3]).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

МАТЕМАТИКА

В. А. ТРЕНОГИН

УРАВНЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕНИЯ И ДИАГРАММА НЬЮТОНА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 3 XII 1959)

В заметке приводится новый вывод уравнения разветвления Ляпунова – Шмидта ([1,2]) для уравнения в пространствах типа B, позволяющий включить в круг рассматриваемых теорией разветвления вопросов нелинейные сингулярные интегральные уравнения. С другой стороны, диаграмма Ньютона ([3]), применявшуюся рядом авторов для исследования уравнения разветвления ([4-6]), предлагается применять непосредственно к функциональному уравнению, не составляя уравнения разветвления, что, как нам кажется, выгодно при практических вычислениях. Рассматривается также аналитический случай. Здесь после нахождения всевозможных значений $\varepsilon > 0$ при помощи диаграммы Ньютона для практического счета удобен метод Н. Н. Назарова ([7,9]). В заметке использована методика работ автора ([9,10]).

Рассматривается уравнение

$$F(x, y) = 0, \qquad (1$$

где x, y и $F(x, y)$ принадлежат соответственно пространствам Банаха E, E_1 и E_2 (вещественным или комплексным).

Пусть $E(x_0, y_0) = 0$; разыскиваются решения $y = y(x)$ уравнения (1), определенные в некоторой c-звезде вокруг точки x_0 и обращающиеся в y_0 при $x = x_0$.

Определение (И. Ц. Гохберг и М. Г. Крейн). Назовем линейный оператор $B \in \{E_1 \to E_2\}$ F-оператором, если: 1) область значений оператора B замкнута; 2) нуль-подпространства операторов B и B^* конечномерны.

Ниже предполагается, что оператор $B = -\partial F(x_0, y_0)/\partial y$ (производная Фреше) есть F-оператор, причем размерности нуль-подпространств операторов B и B^* равны соответственно n и m, $n + m > 0$. Число $\chi = n - m$ будем называть индексом оператора B.

Пусть $F(x, y)$ нужное число раз непрерывно дифференцируем в смысле Фреше в некоторой окрестности точки (x_0, y_0). Положим $x - x_0 = h$, $y - y_0 = g$, тогда

$$F(x, y) \equiv F(x_0 + h, y_0 + g) - F(x_0, y_0) \equiv Ah - Bg + L(h, g),$$

$$A = \frac{\partial F(x_0, y_0)}{\partial x_u}, \quad B = -\frac{\partial F(x_0, y_0)}{\partial y}, \quad L(h, g) = O(\|h\|^2 + \|g\|^2).$$

Запишем уравнение (1) так:

$$Bg = Ah + L(h, g). \qquad (1$$

При этом, конечно, $g(0) = 0$.

Пусть $\{\varphi_i\}_1^n$ базис нуль-подпространства оператора B; $\{\psi_i\}_1^m$ — базис нуль-подпространства оператора B^*; $\{\gamma_i\}_1^n$ — система элементов из E_1^*

$\{v_l\}_1^m$ — система элементов из E_2, выбранные так, что

$$\gamma_r(\varphi_s) = \delta_{rs}, \quad r, s = 1, 2, \ldots n; \qquad \psi_k(z_l) = \delta_{kl}, \quad k, l = 1, 2, \ldots, m.$$

Введем операторы проектирования

$$P = \sum_{i=1}^{m} \psi_i(\cdot)\, z_i, \quad Q = \sum_{j=1}^{n} \gamma_j(\cdot)\, \varphi_j.$$

Очевидно, $P^2 = P$; $Q^2 = Q$; $BQ = PB = 0$. Операторы P и Q порождают следующие прямые разложения пространств E_1 и E_2:

$$E_1 = E_1^{\infty - n} + E_1^n; \quad E_2 = E_{2,\infty - m} + E_{2,m}, \tag{2}$$

где $E_1^n = QE_1$; $E_1^{\infty-n} = (J - Q)E_1$; $E_{2,m} = PE_2$; $E_{2,\infty-m} = (J - P)E_2 = BE_1$.

Перейдем к исследованию уравнения (1′).

Случай 1. $n > 0$, $m = 0$.

Здесь $E_{2,m} = 0$. Положив $g = u + v$, где $u \in E_1^{\infty-n}$, $v \in E_1^n$, имеем $\widetilde{B}u = Ah + L(h, u + v)$, где $\widetilde{B}$ равен B на $E_1^{\infty-n}$ и обратим.

По теореме о неявных операторах Гильдебрандта и Грейвса для любых достаточно малых h и v это уравнение имеет единственное решение (h, v) такое, что $u(0, 0) = 0$.

Следовательно, всякое решение уравнения (1) имеет вид $y = y_0 + u(h, v) + v$. За v можно взять произвольный оператор от h с областью значений в E_1^n, лишь бы $v(0) = 0$.

Случай 2. $n = 0$, $m > 0$.

Здесь $E_1^n = 0$. Применяя к (1′) последовательно операторы $J - P$ и P имеем

$$Bg = Ah + L(h, g),$$
$$0 = PAh + PL(h, g).$$

Из первого уравнения находим $g(h)$ для всех достаточно малых h и подставляем во второе уравнение. Имеем: для достаточно малых h из нелинейного многообразия $PAh + PL(h, g(h)) = 0$ (может быть пустого) уравнение (1) имеет единственное решение, обращающееся в y_0 при $x = x_0$.

Случай 3. $m > 0$, $n > 0$.

Полагая $g = u + v$, где $v \in E_1^n$, $u \in E_1^{\infty-n}$, и применяя к (1′) операторы $J - P$, P, получим

$$\widetilde{B}u = Ah + L(h,\ u + v),$$
$$0 = PAh + PL(h,\ u + v). \tag{1″}$$

При этом $u(0) = v(0) = 0$. Оператор $\widetilde{B}$ равен B на $E_1^{\infty-n}$ и обратим. (1), (1′) и (1″), очевидно, эквивалентны.

Первое уравнение при достаточно малых h и v имеет единственное решение $u(h, v)$ такое, что $u(0, 0) = 0$. Подставив его во второе уравнение, имеем

$$0 = PAh + PL(h,\ u(h, v) + v).$$

Это и есть уравнение разветвления Ляпунова — Шмидта. Оно может быть расписано как система m числовых уравнений с n неизвестными.

Полученные результаты позволяют применить методы теории разветвлений к нелинейным сингулярным интегральным уравнениям. В част-

ности, теоремы В. К. Наталевича ([8]), установленные им для нелинейного сингулярного уравнения с ядром типа Гильберта прямо следуют из изложенного выше.

Ниже, с целью упрощения изложения, предполагаем, что $m = 0$ ($\chi = 0$).

Будем искать решения системы (1″), представимые в виде

$$u = u_\varepsilon + U, \quad v = v_\varepsilon + V, \tag{2}$$

где u_ε и v_ε — однородные операторы порядка $\varepsilon > 0$ по h; $\| U(th) \| = o(t^\varepsilon)$, $\| V(th) \| = o(t^\varepsilon)$ при $t \to 0$.

Лемма. *Пусть существует решение вида* (3) *системы* (1″). *Тогда* (1) *если* ε *не есть натуральное число, то* $u_\varepsilon = 0$; 2) *если* $\varepsilon = k$, *где* k *натуральное число, то* $u_\varepsilon = \widetilde{B}^{-1} F_{k0} h^k$ (*всюду в дальнейшем для краткости положено*

$$F_{rs} = \frac{1}{(r+s)!} \frac{\partial^{r+s} F(x_0, y_0)}{\partial x^r \partial y^s}, \; r + s \geqslant r, \; F_{10} = A.$$

Доказательство леммы следует из единственности разложения по однородным операторам. Лемма позволяет найти главный член решения не составляя уравнения разветвления.

Пусть теперь $L(h, g)$ разлагается в абсолютно сходящийся F-степенной ряд по (h, g) в окрестности точки $(0, 0)$. Фиксируем $h = h^0$ и рассмотрим (1″) на луче th^0, $t > 0$.

Запишем второе из уравнений (1″) в виде:

$$0 = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \left(\sum_{\beta=\rho_\alpha}^{\infty} PF_{\beta\alpha} h^\beta \right) (u + v)^\alpha, \tag{4}$$

где ρ_α таково, что $PF_{i\alpha} h^{0i} = 0$, $i = 0, 1, \ldots, \rho_\alpha - 1$ и $PF_{\rho_\alpha \alpha} h^{0\rho_\alpha} \not\equiv 0$.

Теперь для определения ε можно воспользоваться диаграммой Ньютона ([3]). Найдя ε, подберем v_ε (u_ε известно, см. лемму) так, чтобы низшие по h члены в (4) обратились в нуль. Пусть на диаграмме одному из найденных значений $\varepsilon > 0$ отвечает отрезок с крайними точками (α, ρ_α) и (β, ρ_β), $\beta \geqslant \alpha$. Для того, чтобы в (4) сократились члены низшего по h порядка (обозначим этот порядок через σ), необходимо и достаточно, чтобы

$$\sum_{i=\alpha}^{\beta} PF_{\rho_i i} h^{\rho_i} (u_\varepsilon + v_\varepsilon)^i = 0. \tag{5}$$

Это уравнение можно записать как систему n уравнений порядка σ с n неизвестными. Пусть оно разрешимо. Ограничимся случаем простых корней $\bar{v}_\varepsilon$ уравнения (5), когда оператор $B_{\sigma-\varepsilon}(h) = \sum_{i=\alpha}^{\beta} iPF_{\rho_i i} h^{\rho_i} (u_\varepsilon + \bar{v}_\varepsilon)^{i-1}$ обратим. Тогда необходимо ε — число рациональное и $\beta > \alpha$.

Для U и V имеем систему

$$\widetilde{B} U = R_1(h, \; u_\varepsilon + \bar{v}_\varepsilon + U + V), \tag{6}$$
$$C_{\sigma-\varepsilon}(h) U + B_{\sigma-\varepsilon}(h) V = R_2(h, \; u_\varepsilon + \bar{v}_\varepsilon, \; U + V),$$

где

$$R_1(th, \; t^\varepsilon g) = o(t^\varepsilon), \quad R_2(th, t^\varepsilon g_\varepsilon, \; t^\varepsilon G) = o(t^\sigma) \text{ при } t \to 0.$$

К (6) применимы рассуждения, проведенные в ([9]) для частного случая $\varepsilon = 1$, $\sigma = 2$ (см. также ([10]), где $\varepsilon = 1/2$, $\sigma = 1$).

Сформулируем результаты.

Теорема 1. *Пусть*: 1) $\varepsilon > 0$, $\sigma > 0$ *найдены посредством диаграммы Ньютона*; 2) $F(x, y)$ $1 + \max\limits_{\rho_i + i\varepsilon = \sigma} (\rho_i,\ i)$ *раз непрерывно дифференцируема в смысле Фреше в окрестности точки* (x_0, y_0); 3) $\partial F(x_0, y_0)/\partial y$ *есть F-оператор с нулевым индексом* $(n \geqslant 1)$; 4) *уравнение* (5) *нетривиально разрешимо и имеет N простых корней в с-звезде* Ω.

Тогда существует непустая с-звезда Ω', *в которой уравнение* (1) *имеет N решений вида*

$$y = y_0 + g_\varepsilon(x - x_0) + G(x - x_0).$$

Теорема 2. *Если в условиях теоремы* 1 $F(x, y)$ *разлагается в абсолютно сходящийся F-степенной ряд в окрестности точки* (x_0, y_0), *то каждое из решений раскладывается в абсолютно сходящийся ряд по однородным операторам* ([10])

$$y = y_0 + \sum_{i=0}^{\infty} g_{\varepsilon + i/q}(x - x_0),$$

где q — *знаменатель числа* ε.

Замечание 1. Та же методика применима и в случае кратных корней уравнения (5), а также для $\chi \neq 0$, но это ведет к значительным усложнениям.

Замечание 2. Отыскание при помощи диаграммы Ньютона значений $\varepsilon < 0$ дает особые решения уравнения (1).

Поступило
23 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. М. Ляпунов, Зап. императорск. Акад. наук, физ.-матем. отд., сер. 8, **17**, (1906). [2] E. Schmidt, Math. Ann., **65** (1908). [3] Н. Г. Чеботарев, Исаак Ньютон, Сборн. ст. к 300-летию со дня рождения, М., 1943. [4] А. Э. Стапан, Диссертация, Рига, 1951. [5] R. G. Bartle, Trans. Am. Math. Soc., **75**, № 2 (1953). [6] L. M. Graves, Trans. Am. Math. Soc., **79**, № 1 (1955). [7] Н. Н. Назаров, Тр. Среднеазиатск. гос. унив., 33 (1941) [8] В. К. Наталевич, Уч. зап. Казанск. унив., **112**, № 10 (1952). [9] В. А. Треногин, Усп. матем. наук, **13**, в. 4 (1958). [10] В. А. Треногин, Тр. Моск. физ.-техн. инст., в. 3 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

МАТЕМАТИКА

В. С. ЧАРИН

О ЛОКАЛЬНО БИКОМПАКТНЫХ РАЗРЕШИМЫХ ГРУППАХ, УДОВЛЕТВОРЯЮЩИХ УСЛОВИЮ МИНИМАЛЬНОСТИ ДЛЯ ЗАМКНУТЫХ ПОДГРУПП

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 15 III 1959)

Как и в случае абстрактных групп, топологическая группа G называется локально нильпотентной (локально разрешимой), если каждое конечное множество ее элементов порождает нильпотентную (разрешимую) подгруппу. В. М. Глушков ([4]) изучал локально бикомпактные локально нильпотентные, а также локально разрешимые группы, удовлетворяющие следующему условию (условию минимальности для замкнутых подгрупп):

(L) Каждая убывающая цепочка замкнутых подгрупп $A_1 \supset A_2 \supset \ldots$ обрывается на конечном номере.

С другой стороны, еще раньше С. Н. Черников ([3])исследовал строение абстрактных локально нильпотентных и локально разрешимых групп, абелевы подгруппы которых удовлетворяют условию обрыва убывающих цепочек подгрупп. Естественным аналогом этого условия является следующее свойство топологических групп:

(M) Каждая замкнутая абелева подгруппа A группы G удовлетворяет условию минимальности для замкнутых подгрупп.

Свойства (L) и (M) эквивалентны для некоторых классов групп. Имеет место следующая теорема:

Т е о р е м а. *Локально бикомпактная разрешимая группа удовлетворяет условию минимальности для замкнутых подгрупп тогда и только тогда, когда каждая замкнутая абелева подгруппа ее удовлетворяет условию минимальности для замкнутых подгрупп.*

Доказательство этой теоремы проводится при помощи леммы:

Л е м м а. *Пусть связная компонента единицы K локально бикомпактной группы G является конечномерной торовидной группой. Фактор-группа G/K будет конечной, если группа G удовлетворяет условию* (M) *и, кроме того, для нее выполняется по крайней мере одно из следующих двух условий:*

а) *фактор-группа G/K абелева и бикомпактна;*

б) *фактор-группа G/K дискретна и разлагается в прямое произведение циклических подгрупп простых порядков.*

Наметим доказательство теоремы. Очевидно, достаточно доказать, что если локально бикомпактная разрешимая группа G удовлетворяет условию (M), то она удовлетворяет и условию (L).

Пусть G удовлетворяет условию (M). Тогда все ее элементы бикомпактны. Далее, если K — связная компонента единицы группы G, то, по теореме 1 из статьи А. И. Мальцева ([1]), в K существует бикомпактная центральная подгруппа Z, фактор-группа K/Z по которой является группой Ли. Группа K/Z компактна, так как в противном случае в ней нашлась бы одномерная векторная подгруппа (см. ([2])), что невозможно ввиду бикомпактности всех элементов группы K. Значит, подгруппа K бикомпактна. Будучи связной, разрешимой и бикомпактной, она абелева. Так как она, кроме того, удовлетворяет условию минимальности для замкнутых подгрупп, то из ([4]) вытекает, что она является конечномерной торовидной группой

Пусть $\overline{H}$ — некоторая замкнутая абелева подгруппа фактор-группы K; H — ее полный прообраз в G. Все элементы локально бикомпактной группы $\overline{H}$ бикомпактны, а поэтому она обладает бикомпактной подгруппой $\overline{B}$, фактор-группа $\overline{H}/\overline{B}$ по которой дискретна. Если B — полный прообраз $\overline{B}$ в G, то для нее выполняется условие а) леммы. Поэтому $\overline{H}$ конечна, а потому дискретна. Следовательно, $\overline{H} = H/K$ — дискретная периодическая группа.

Обозначим через P_1 и $P_2, \ldots$ все силовские подгруппы группы $\overline{H}$, соответствующие некоторым простым числам $q_1, q_2, \ldots$, а через $\overline{Q}_1, \overline{Q}_2, \ldots$ — нижние слои их, т. е. совокупности всех элементов простых порядков.

Если Q_i — полный прообраз $\overline{Q}_i$ $(i = 1, 2, \ldots)$ в G, то Q_i удовлетворяет условию б) леммы. Поэтому $\overline{Q}_i$ — конечная группа для всех номеров $i = 1, 2, \ldots$. Множество $P_1, P_2, \ldots$ всех отличных от 1 силовских подгрупп не может быть бесконечным. В самом деле, если из каждого слоя $\overline{Q}_1, \overline{Q}_2, \ldots$ выбрать по одному элементу, не равному 1, то все они образуют группу $\overline{Q}$, разложимую в прямое произведение циклических подгрупп простых порядков. Полный прообраз Q этой группы $\overline{Q}$ в G удовлетворяет условию б) леммы. Поэтому $\overline{Q}$ конечна и, следовательно, множество всех силовских подгрупп конечно.

Таким образом мы доказали, что дискретная группа $\overline{H}$ разложима в прямое произведение конечного числа силовских подгрупп, нижние слои которых конечны. Но это значит, что $\overline{H}$ удовлетворяет условию минимальности для подгрупп. Следовательно, всякая замкнутая коммутативная подгруппа фактор-группы G/K дискретна и удовлетворяет условию минимальности для подгрупп.

Рассмотрим фактор-группу $\overline{G} = G/K$ как абстрактную группу и опираясь на результаты С. Н. Черникова (3), получим, что $\overline{G}$ удовлетворяет условию минимальности для подгрупп. Поэтому $\overline{G}$ обладает подгруппой конечного индекса, разложимой в прямое произведение конечного числа подгрупп типа q^∞ по некоторым простым числам q. Отсюда легко заключить, что $\overline{G}$ — дискретная группа и удовлетворяет условию (L). Так как подгруппа K компактна и удовлетворяет условию (L), то и группа G удовлетворяет этому условию.

Следствие. Если каждая замкнутая абелева подгруппа локально бикомпактной разрешимой группы G удовлетворяет условию минимальности для замкнутых подгрупп, то G обладает замкнутой подгруппой конечного индекса, которая разлагается в прямое произведение конечного числа одномерных торовидных подгрупп и дискретных подгрупп типа q^∞ по некоторым простым числам q.

Доказательство получается при помощи теоремы 2 и результатов В. М. Глушкова ([4]).

Поступило
10 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Мальцев, Матем. сборн., 19(61), 165 (1946). [2] А. И. Мальцев, Матем. сборн., 16 (58), 163 (1945). [3] С. Н. Черников, Матем. сборн., 28 (70), 119 (1951). [4] В. М. Глушков, Укр. матем. журн., 8, № 2, 135 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

МАТЕМАТИКА

А. А. ШЕСТАКОВ

ОБ АСИМПТОТИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ РЕШЕНИЙ МНОГОМЕРНЫХ СИСТЕМ ОБЫКНОВЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ИМЕЮЩИХ ОСОБУЮ ТОЧКУ ВЫСШЕГО ПОРЯДКА

(*Представлено академиком И. Г. Петровским 18 XII 1959*)

§ 1. Статья является продолжением прежних исследований автора, изложенных в заметках ([1],[2]).

Рассмотрим систему дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dx}{dt} = X(x), \quad x = (x_1, \ldots, x_n), \; n \geqslant 3, \tag{1}$$

когда координатами $X_s(x)$ вектор-функции $X(x)$ точки x являются степенные ряды по координатам точки x, причем в этих рядах отсутствуют свободные члены и члены первой степени*. В статье индекс s всюду принимает значения $1, 2, \ldots, n$.

В x-пространстве рассмотрим n классов L_s точек $(\alpha_{s1}, \alpha_{s2}, \ldots, \alpha_{s,s-1}, \alpha_{ss} - 1, \alpha_{s,s+1}, \ldots, \alpha_{sn})$, отвечающих всем отличным от нуля коэффициентам $a_{s\alpha}$ в разложении

$$X_s(x) = \sum a_{s\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_n} x_1^{\alpha_{s1}} x_2^{\alpha_{s2}} \ldots x_n^{\alpha_{sn}}, \tag{2}$$

где $a_{s\alpha}$ постоянны и суммирование распространено на все целые положительные числа α_{sj}. Точки, принадлежащие любому классу L_s, лежат внутри или на гранях n-мерного угла, образованного n плоскостями — квадрантами $x_i = -1$, $x_j \geqslant -1$, $i \neq j$, $i, j = 1, \ldots, n$, и имеющего вершину в точке $(-1, -1, \ldots, -1)$. Предположим, что существует $(n-1)$-мерная плоскость π, пересекающая все n ребер n-мерного угла так, что внутри образованного $(n+1)$-мерного многогранника нет точек ни одного класса L_s, но на плоскости π этого многогранника лежит по крайней мере одна точка из каждого класса L_s**. Координаты точек каждого класса L_s, лежащих на плоскости π, будем обозначать буквой β, а координаты всех остальных точек — буквой γ. Уравнение плоскости π запишем в виде

$$p_1 x_1 + \ldots + p_n x_n = p, \quad p > 0, \quad p_s > 0.$$

Так как числа p_s и p рациональны, то будем предполагать, что координаты p_s нормального вектора $(p_1, \ldots, p_n)$ плоскости π и свободный член p не имеют общего делителя, отличного от единицы. При этом условии числа p_s, p определены однозначно. В силу свойств плоскости

* Результаты, изложенные в статье, без труда распространяются на алгеброидные системы дифференциальных уравнений, но для простоты мы ограничиваемся уравнениями с аналитическими правыми частями.

** Так как n точек однозначно определяет $(n-1)$-мерную плоскость, то в общем случае соответствующим перемещением плоскости, проходящей по крайней мере через одну из точек каждого класса L_s, мы получим плоскость π. Поэтому рассматриваемый случай является общим.

будем иметь соотношения

$$\sum_k (\beta_{sk} - \delta_{sk})\, p_k = p, \quad \sum_k (\gamma_{sk} - \delta_{sk})\, p_k > p. \tag{3}$$

§ 2. Рассмотрим «укороченную» систему дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dx_s}{dt} = \varphi_s(x_1, \ldots, x_n), \tag{4}$$

де многочлены $\varphi_s(x)$ определены формулами

$$\varphi_s(x) = \sum a_{s\beta_1\beta_2\ldots\beta_n} x_1^{\beta_{s1}} x_2^{\beta_{s2}} \ldots x_n^{\beta_{sn}}, \tag{5}$$

ричем суммирование распространено на точки, лежащие в плоскости π. Непосредственной проверкой убеждаемся в справедливости тождеств

$$\varphi_s(\lambda^{p_1} x_1, \ldots, \lambda^{p_n} x_n) = \lambda^{p+p_s} \varphi_s(x_1, \ldots, x_n) \tag{6}$$

ля любого вещественного числа $\lambda \in (-\infty, +\infty)$.

Будем искать решение системы (4) в виде

$$x_s^* = \omega_s (c + t)^{rp_s}, \tag{7^1}$$

$$\bar{x}_s = \bar{\omega}_s (c - t)^{rp_s}, \tag{7^2}$$

де ω_s, $\bar{\omega}_s$, r, $c > 0$ — некоторые постоянные.

Подставляя (7^1) и (7^2) в систему (4), соответственно получим

$$rp_s\omega_s (c + t)^{rp_s - 1} = (c + t)^{r(p+p_s)} \varphi_s(\omega_1, \ldots, \omega_n),$$
$$-rp_s\bar{\omega}_s (c - t)^{rp_s - 1} = (c - t)^{r(p+p_s)} \varphi_s(\bar{\omega}_1, \ldots, \bar{\omega}_n).$$

Последние соотношения будут выполнены в том и только в том случае, если положить $rp_s - 1 = r(p + p_s)$, т. е. $r = -1/p$, и если $\omega = (\omega_1, \ldots, \omega_n)$ $\bar{\omega} = (\omega_1, \ldots, \omega_n)$ являются решениями соответственно систем алгебраических уравнений

$$p_s\omega_s + p\varphi_s(\omega_1, \ldots, \omega_n) = 0, \tag{8}$$

$$p_s\bar{\omega}_s - p\varphi_s(\bar{\omega}_1, \ldots, \bar{\omega}_n) = 0. \tag{9}$$

Уравнения (8) и (9) назовем *определяющими*, а вещественные решения системы (4) вида (7^1) и (7^2) — *простейшими решениями*.

Для простейших решений (7^1) и (7^2) имеем: $\|x^*\| \to 0$, $t \to +\infty$, $\|\bar{x}\| \to 0$, $t \to -\infty$, т. е. решение (7^1) является 0^+-кривой, а решение (7^2) — 0^--кривой. В x-пространстве простейшие решения будут *параболами* с параметром t.

3. Для того чтобы исследовать решения системы (1), стремящиеся при $t \to \pm\infty$ к простейшим решениям (7^1) и (7^2) системы первого приближения (4), введем в системе (1) новую независимую переменную

$$\tau = (c + t)^{-1/p}, \text{ соответственно } \bar{\tau} = (c - t)^{-1/p}, \tag{10^1}$$

произведем замену искомых функций

$$x_s = (y_s + \omega_s)\tau^{p_s}, \text{ соответственно } x_s = (\bar{y}_s + \bar{\omega}_s)\bar{\tau}^{p_s}, \tag{10^2}$$

де ω и $\bar{\omega}$ — вещественные решения определяющих уравнений (8) и (9). Тогда для определения новых искомых функций y_s и $\bar{y}_s$ получим следующие системы уравнений типа Пуанкаре — Ляпунова *:

$$\tau \frac{dy_s}{d\tau} = -p \sum \varphi_{sj}(\omega)\, y_j - p_s y_s + Y_s(\tau, y_1, \ldots, y_n), \tag{11}$$

---

* Под системой типа Пуанкаре — Ляпунова мы понимаем систему, содержащую в правой части линейные члены, причем имеются характеристические числа матрицы системы с отличной от нуля вещественной частью.

$$\bar{\tau}\frac{d\bar{y}_s}{d\bar{\tau}} = p\sum\varphi_{sj}(\bar{\omega})\,\bar{y}_j - p_s\bar{y}_s + \bar{Y}_s(\bar{\tau}, \bar{y}_1, \ldots, \bar{y}_n), \tag{12}$$

матрицы которых соответственно имеют вид

$$\|-p\varphi_{sj}(\omega) - \delta_{sj}p_s\|, \tag{13}$$

$$\|p\varphi_{sj}(\bar{\omega}) - \delta_{sj}p_s\| \tag{14}$$

и функции Y_s и $\bar{Y}_s$ удовлетворяют условиям

$$|Y_s(\tau, y)| < \alpha_1 h + \beta_1, \quad 0 \leqslant \tau \leqslant \tau_0, \quad \|y\| \leqslant h, \tag{15^1}$$

$$|\bar{Y}_s(\bar{\tau}, \bar{y})| < \alpha_2 h + \beta_2, \quad 0 \leqslant \bar{\tau} \leqslant \tau_0, \quad \|\bar{y}\| \leqslant h, \tag{15^2}$$

где α_1, α_2, β_1, β_2 — положительные константы, которые могут быть сколь угодно малыми в зависимости от выбора τ_0 и h.

Теорема 1. *Если число p четное, все числа p_s нечетные и k характеристических чисел матрицы* (13) (соответственно матрицы (14)) *имеют положительную вещественную часть, то вдоль параболы $x_s = \omega_s\tau^{p_s}$, $\tau > 0$ (соответственно $x_s = \bar{\omega}_s\bar{\tau}^{p_s}$), $\tau > 0$) в точку 0 входит семейство 0^+-кривых (соответственно 0^--кривых) размерности k, а вдоль параболы $x_s = -\omega_s\tau^{p_s}$, $\tau > 0$ (соответственно $x_s = -\bar{\omega}_s\bar{\tau}^{p_s}$, $\bar{\tau} > 0$) в точку 0 входит семейство 0^--кривых (соответственно 0^--кривых) той же самой размерности k.*

Теорема 2. *Если все числа p и p_s нечетные и k характеристических чисел матрицы* (13) *имеют положительную вещественную часть, то вдоль параболы $x_s = \omega_s\tau^{p_s}$, $\tau > 0$ в точку 0 входит семейство 0^+-кривых размерности k, а вдоль параболы $x_s = -\omega_s\tau^{p_s}$, $\tau > 0$ в точку 0 входит семейство 0^--кривых размерности k.*

Доказательство. Полагая в соотношениях (6) $\lambda = -1$, получим

$$\varphi_s(\omega_1(-1)^{p_1}, \ldots, \omega_n(-1)^{p_n}) = (-1)^{p+p_s}\varphi_s(\omega_1, \ldots, \omega_n). \tag{16}$$

Пусть число p четное и все числа p_s нечетные. Тогда из (16) следует, что функции $\varphi_s(x)$ являются нечетными, и векторы ω и $-\omega$ будут решениями определяющих уравнений (8). С другой стороны, легко показать, что функции $\varphi_s(x)$ удовлетворяют соотношениям

$$p_1x_1\varphi_{s1}(x) + \ldots + p_nx_n\varphi_{sn}(x) = (p + p_s)\varphi_s(x), \tag{17}$$

являющимся обобщением формулы Эйлера об однородных функциях. В силу (17) частные производные $\varphi_{sk}(x)$ являются четными функциями, и, следовательно, $\varphi_{sk}(-\omega) = \varphi_{sk}(\omega)$.

Пусть все числа p, p_s нечетные. Если вектор ω является решением уравнений (8), то вектор $-\omega$ будет решением уравнений (9). Производя в системе (1) поочередно замену переменных

$$\tau = (c + t)^{-1/p}; \quad x_s = (y_s + \omega_s)\tau^{p_s}; \quad t \to +\infty, \ \tau \to 0, \tag{18^1}$$

$$\bar{\tau} = (c - t)^{-1/p}; \quad x_s = (\bar{y}_s - \omega_s)\bar{\tau}^{p_s}; \quad t \to -\infty, \ \bar{\tau} \to 0, \tag{18^2}$$

получим для определения функций y_s систему вида (11), а для определений функций $\bar{y}_s$ систему типа Пуанкаре — Ляпунова

$$\bar{\tau}\frac{d\bar{y}_s}{d\bar{\tau}} = p\sum\varphi_{sj}(-\omega)\,\bar{y}_j - p_s\bar{y}_s + Y_s^*(\bar{\tau}, \bar{y}_1, \ldots, \bar{y}_n), \tag{19}$$

матрица которой имеет вид

$$\|p\varphi_{sj}(-\omega) - \delta_{sj}p_s\| \tag{20}$$

и функции $Y_s^*(\bar{\tau}, \bar{y})$ удовлетворяют условиям типа (15).

В силу соотношений (16) и (17) функции $\varphi_s(x)$ являются четными, а все частные производные $\varphi_{sj}(x)$ — нечетными. Следовательно, $\varphi_{sj}(-\omega) = -\varphi_{sj}(\omega)$ и матрицы (13) и (20) совпадают.

Очевидно, что если какая-либо из систем дифференциальных уравнений (11), (12), (19) имеет семейство 0-кривых $y_s = y_s(\tau)$ размерности , то система (1) имеет семейство 0-кривых $x_s = x_s(t)$ той же самой размерности k, обладающее свойством $x_s - \omega_s\tau^{p_s} = o(\tau^{p_s})$. Этим доказаны теоремы 1 и 2.

§ 4. Рассмотрим теперь общий случай, когда среди чисел p_s имеются как четные, так и нечетные.

Первый случай. p — число четное и среди p_s имеются как четные, так и нечетные числа. В этом случае, решению $(\omega_1, \ldots \omega_n)$ уравнений (8) (соответственно решению $(\bar{\omega}_1, \ldots, \bar{\omega}_n)$ уравнений (9)) соответствует, в силу (16), решение $((-1)^{p_1}\omega_1, \ldots, (-1)^{p_n}\omega_n)$ уравнений (8) (соответственно решение $((-1)^{p_1}\bar{\omega}_1, \ldots, (-1)^{p_n}\bar{\omega}_n)$ уравнений (9)).

Рассматриваемым теперь решениям соответствуют матрицы

$$\| -p\varphi_{sj}((-1)^{p_1}\omega_1, \ldots, (-1)^{p_n}\omega_n) - \delta_{sj}p_s \|, \tag{13^1}$$

$$\| p\varphi_{sj}((-1)^{p_1}\bar{\omega}_1, \ldots, (-1)^{p_n}\bar{\omega}_n) - \delta_{sj}p_s \|. \tag{14^1}$$

Аналогом теоремы 1 будет следующее предложение:

Теорема 3. *Если p — число четное, и матрицы* (13) *и* (13^1) *(соответственно матрицы* (14) *и* (14^1)) *имеют соответственно k_1 и k_2 характеристических чисел с положительными вещественными частями, то вдоль параболы $x_s = \omega_s\tau^{p_s}$, $\tau > 0$ (соответственно $x_s = \bar{\omega}_s\bar{\tau}^{p_s}$, $\bar{\tau} > 0$) в точку 0 входит семейство 0^+-кривых (соответственно 0^--кривых) размерности k_1, а вдоль параболы $x_s = (-1)^{p_s}\omega_s\tau^{p_s}$, $\tau > 0$ (соответственно $x_s = (-1)^{p_s}\bar{\omega}_s\bar{\tau}^{p_s}$, $\bar{\tau} > 0$) в точку 0 входит семейство 0^+-кривых (соответственно 0^--кривых) размерности k_2.*

Второй случай. p — число нечетное и среди p_s имеются как четные так и нечетные числа. В этом случае, решению $(\omega_1, \ldots, \omega_n)$ уравнений (8) (соответственно решению $(\bar{\omega}_1, \ldots, \bar{\omega}_n)$ уравнений (9)) соответствует, в силу (16), решение $((-1)^{p_1}\omega_1, \ldots, (-1)^{p_n}\omega_n)$ уравнений (9) (соответственно решение $((-1)^{p_1}\bar{\omega}_1, \ldots, (-1)^{p_n}\bar{\omega}_n$ уравнений (8)). Наряду с матрицей (13^1) рассмотрим матрицу

$$\| p\varphi_{sj}((-1)^{p_1}\omega_1, \ldots, (-1)^{p_n}\omega_n) - \delta_{sj}p_s \|. \tag{20^1}$$

Если в § 3 матрицы (13) и (20) совпали, то теперь матрицы (13^1) и (20^1), вообще говоря, различны. Поэтому аналогом теоремы 2 будет следующая

Теорема 4. *Если p — число нечетное и матрицы* (13^1) *и* (20^1) *имеют соответственно k_1 и k_2 характеристических чисел с положительными вещественными частями, то вдоль параболы $x_s = \omega_s\tau^{p_s}$, $\tau > 0$ в точку 0 входит семейство 0^+-кривых размерности k_1, а вдоль параболы $x_s = (-1)^{p_s}\omega_s\tau^{p_s}$, $\tau > 0$ в точку 0 входит семейство 0^--кривых размерности k_2.*

Всесоюзный заочный институт
инженеров железнодорожного транспорта

Поступило
15 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Шестаков, ДАН, 79, № 2 (1951). [2] А. А. Шестаков, ДАН, 79, № 1 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

С. М. БЕЛОНОСОВ

ПЛОСКАЯ ЗАДАЧА ТЕОРИИ УПРУГОСТИ ДЛЯ КЛИНА ПРИ ЗАДАННЫХ НА ГРАНИЦЕ НАПРЯЖЕНИЯХ ИЛИ СМЕЩЕНИЯХ

(*Представлено академиком С. Л. Соболевым 19 XI 1959*)

Рассматривается задача об отыскании двух функций $\varphi(z)$ и $\psi(z)$, регулярных внутри клина $-\alpha\pi/2 < \arg z < \alpha\pi/2$ и удовлетворяющих контурному условию

$$\varkappa\varphi(z_1) - z_1\overline{\varphi'(z_1)} - \overline{\psi(z_1)} = -\overline{f(z_1)}. \qquad (1)$$

Здесь $\arg z_1 = \pm\alpha\pi/2$, $0 < |z_1| < \infty$, $0 < \alpha < 2$; $f(z_1)$ — заданнная функция.

Постоянная $\varkappa = -1$ в случае I основной задачи и $\varkappa > 1$ для II основной задачи теории упругости (по терминологии Н. И. Мусхелишвили ([1])).

Отобразим клин на правую полуплоскость $\operatorname{Re} s > 0$ функцией $z = s^\alpha$ и обозначим

$$\Phi(s) = \varphi(s^\alpha), \quad \Psi(s) = \psi(s^\alpha) + s\frac{e^{-i\pi\alpha}}{\alpha}\Phi'(s),$$

$$m = \frac{\sin\pi\alpha}{\pi\alpha}, \quad s = \sigma + i\tau, \quad f_1(\tau) + if_2(\tau) = f(\tau^\alpha e^{i\pi\alpha/2}). \qquad (2)$$

Функции $\Phi(s)$ и $\Psi(s)$, регулярные в правой полуплоскости, на ее границе удовлетворяют условию

$$\varkappa\Phi(i\tau) - \delta(\tau)\,2\pi m\tau\overline{\Phi'(i\tau)} - \overline{\Psi(i\tau)} = -f_1(\tau) - if_2(\tau), \qquad (3)$$

где $\delta(\tau) = 1$ при $\tau > 0$; $\delta(\tau) = 0$ при $\tau < 0$.

Полагаем $\Phi(\infty) = 0$. По теореме Гарнака равенство (3) эквивалентно двум функциональным уравнениям

$$\varkappa\Phi(s) + m\int_0^\infty \frac{\tau\overline{\Phi'(i\tau)}}{i\tau - s}\,d\tau = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f_1(\tau) + if_2(\tau)}{i\tau - s}\,d\tau \equiv A(s); \qquad (4)$$

$$\Psi(s) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f_1(\tau) - if_2(\tau)}{s - i\tau}\,d\tau - m\int_0^\infty\frac{\tau\Phi'(i\tau)}{s - i\tau}\,d\tau. \qquad (5)$$

Таким образом, задача сводится к решению функционального уравнения (4) относительно функции $\Phi(s)$, после чего $\Psi(s)$ вычисляется по формуле (5).

Применяя к уравнению (4) одностороннее преобразование Лапласа

$$\Phi(s) = \int_0^\infty u(x)e^{-sx}\,dx, \quad A(s) = \int_0^\infty F(x)e^{-sx}\,dx, \qquad (6)$$

после известных преобразований ([2]) получаем интегральное уравнение для $u(x)$:

$$\varkappa u(x) - m\int_0^\infty \frac{y\,\overline{u(y)}}{(x+y)^2}\,dy = F(x). \qquad (7)$$

Ядро уравнения (7) — однородное степени —1, поэтому решение олучается в замкнутом виде при помощи интегрального преобразова-ия Римана — Меллина.

$$\varkappa u(x) = F(x) + \int_0^\infty tF(tx)\,M(t)\,dt + \int_0^\infty t\overline{F(tx)}\,N(t)\,dt. \tag{8}$$

десь

$$M(t) = \frac{m^2}{\pi^2\varkappa^2 t}\int_0^\infty \frac{\cos\left(\frac{x}{\pi}\ln t\right)}{\left(\frac{\operatorname{sh} x}{x}\right)^2 - \frac{m^2}{\varkappa^2}}\,dx,$$

$$N(t) = \frac{m}{\pi^2\varkappa t}\int_0^\infty \frac{\frac{\operatorname{sh} x}{x}\cos\left(\frac{x}{\pi}\ln t\right)}{\left(\frac{\operatorname{sh} x}{x}\right)^2 - \frac{m^2}{\varkappa^2}}\,dx. \tag{9}$$

Непосредственным интегрированием из формул (8) и (6) получаем ледующее выражение для $\Phi(s)$:

$$\Phi(s) = A(s) + \int_0^1 \left[A\left(\frac{s}{t}\right) + A(st)\right]M(t)dt + \int_0^1 \left[\overline{A\left(\frac{s}{t}\right)} + \overline{A(st)}\right]N(t)\,dt. \tag{10}$$

В табл. 1 приведены численные значения функций $M(t)$ и $N(t)$ для различных значений параметра $m/\varkappa$. Эти функции не выражаются элементарно и имеют при $t = 0$ особенность вида

$$M(t) = Rt^{\beta-1} + M_0(t),$$
$$\operatorname{sign}\left(\frac{m}{\varkappa}\right)N(t) = +Rt^{\beta-1} + N_0(t). \tag{11}$$

$M_0(t)$ и $N_0(t)$ — непрерывные функции; β — наименьший положительный корень уравнения $\frac{\sin\pi\beta}{\pi\beta} = -\left|\frac{m}{\varkappa}\right|$ $(0 < \beta < 1)$; $R = \frac{|m|\beta}{2(|m| - |\varkappa|\cos\pi\beta)}$.

Таблица 1

t		$m/\varkappa$ = 0,1	0,4	$2/\pi$	0,9
0,1	M	0,0101	0,1878	0,6396	3,0971
	N	0,0836	0,4027	0,9150	3,4099
0,4	M	0,0039	0,0694	0,2237	0,9462
	N	0,0513	0,2272	0,4460	1,2252
0,7	M	0,0024	0,0424	0,1354	0,5601
	N	0,0348	0,1522	0,2921	0,7594
1,0	M	0,0016	0,0300	0,0958	0,3946
	N	0,0251	0,1098	0,2097	0,5399
	b_1	—0,0281	—0,0725	—0,0882	—0,0966

Для практических вычислений по формуле (10) следует аппроксимировать $M_0(t)$ и $N_0(t)$ простыми кусочно-аналитическими функциями. Для качественных исследований с точностью в определении напряжений порядка 5—10% можно принять аппроксимацию

$$M_0(t) \approx a_0 = \frac{|m|}{2}\left(\frac{|m|}{\varkappa^2 - m^2} - \frac{1}{|m| - |\varkappa|\cos\pi\beta}\right), \tag{12}$$
$$N_0(t) \approx b_0 + b_1(2t - 1),$$

где

$$b_0 = \frac{|m|}{2}\left(\frac{|\varkappa|}{\varkappa^2 - m^2} - \frac{1}{|m| - |\varkappa|\cos\pi\beta}\right),$$

$$b_1 = \frac{6|m|}{|\varkappa|}\int_0^\infty \frac{\operatorname{sh} x/x\,dx}{[(\operatorname{sh} x/x)^2 - m^2/\varkappa^2](\pi^2 + x^2)} - \frac{3|m|\beta}{(|m| - |\varkappa|\cos\pi\beta)(\beta + 1)} - 3b_0.$$

Численные значения b_1 приведены в табл. 1.

Пусть в дальнейшем $\alpha < 1$. В качестве конкретного примера расчетов по изложенному методу исследуем распределение напряжений в клине под действием сосредоточенной силы P, приложенной к одной из

его граней на расстоянии r_0 от вершины. Угол, образованный направлением силы с внешней нормалью, обозначим γ. В данном случае $\varkappa = -1$, $\beta = \alpha$;

$$f(z_1) = \begin{cases} -Pe^{i(\pi\alpha/2+\gamma)} & \text{при } \operatorname{Im} z_1 < r_0 \sin\frac{\pi\alpha}{2}, \\ 0 & \text{при } \operatorname{Im} z_1 > r_0 \sin\frac{\pi\alpha}{2}, . \end{cases} \tag{13}$$

$$A(s)\frac{P}{2\pi i} e^{i(\gamma+\pi\alpha/2)} \ln(s - s_0), \quad \text{где } s_0 = ir_0^{1/\alpha} = i\tau_0.$$

Из формул (10) и (13) находим

$$\frac{2\pi\alpha r_0}{P} ie^{-i\gamma}\varphi'(z) = \zeta^{1-\alpha}\left\{\frac{1}{\zeta-1} + \int_0^1 M_0(t)\left[\frac{1}{\zeta-t} + \frac{t}{t\zeta-1}\right]dt - \right.$$

$$\left. -e^{-i(\pi\alpha+2\gamma}\int_0^1 N_0(t)\left[\frac{1}{\zeta+t} + \frac{t}{t\zeta+1}\right]dt\right\} + \zeta^{1-\alpha}R\left\{I(\zeta,\alpha) - \right.$$

$$\left. -\frac{1}{\zeta}I\left(\frac{1}{\zeta}, 1+\alpha\right) + e^{-i(\pi\alpha+2\gamma)}\left[I(-\zeta,\alpha) + \frac{1}{\zeta}I\left(-\frac{1}{\zeta}, 1+\alpha\right)\right]\right\}. \tag{14}$$

Здесь

$$\zeta = \frac{s}{s_0} = \left(\frac{r}{r_0}\right)^{\frac{1}{\alpha}} e^{\frac{i}{\alpha}\left(\arg z - \frac{\pi\alpha}{2}\right)}, \qquad I(\zeta,\alpha) = \int_0^1 \frac{t^{\alpha-1}}{\zeta - t}dt.$$

Для приближенного вычисления $I(\zeta,\alpha)$ следует разделить случаи $|\zeta| < 1$ и $|\zeta| > 1$.

При $|\zeta| < 1$

$$I(\zeta,\alpha) = \int_1^\infty \frac{t^{\alpha-1}dt}{\zeta - t} - \frac{e^{i\pi\alpha}\pi}{\sin\pi\alpha}\zeta^{\alpha-1} = \zeta\int_0^1 \frac{t^{1-\alpha}dt}{(t\zeta - 1)} - \frac{e^{i\pi\alpha}\pi}{\sin\pi\alpha}\zeta^{\alpha-1} - \frac{1}{1-\alpha}.$$

При $|\zeta| > 1$

$$I(\zeta,\alpha) = \frac{1}{\alpha\zeta} + \frac{1}{\zeta}\int_0^1 \frac{t^\alpha}{\zeta - t}dt.$$

В двух последних интегралах можно воспользоваться приближенной формулой ([3])

$$t^\alpha \approx t\frac{(2-\alpha) + \alpha t}{\alpha + (2-\alpha)t}.$$

Вычислим нормальные напряжения σ_r на гранях клина в случае $\gamma = 0$:

$$\sigma_r = 4\operatorname{Re}\varphi'(z) = \frac{2P}{\pi\alpha r_0}\beta(\zeta). \tag{15}$$

При $\zeta > 0$

$$\beta(\zeta) = \zeta^{1-\alpha}\left\{\pi M(\sigma) + \sin\pi\alpha\int_0^1 N(t)\left[\frac{1}{t+\zeta} + \frac{t}{t\zeta+1}\right]dt.\right. \tag{16}$$

При $\zeta = -x < 0$

$$\beta(-x) = x^{1-\alpha}\sin\pi\alpha\left\{\frac{1}{1+x} + \int_0^1 M(t)\left[\frac{1}{t+x} + \frac{t}{tx+1}\right]dt + \pi x^{1-\alpha}N(x).\right.$$

В табл. 2 приведены значения $\beta(\zeta)$ и $\beta(-x)$ для прямоугольного клина, когда $\alpha = 1/2$. При составлении этой таблицы использовалась вышеуказанная аппроксимация функций $M_0(t)$ и $N_0(t)$. Для оценки погрешности таблицы заметим, что при $\zeta = x = 1$ интегралы (16) легко вычисляются точно: $\beta(1) = -0{,}234$; $\beta(-1) = 0{,}183$.

Отметим, что в работе ([4]) дано ошибочное решение этой задачи.

Переходя в формуле (14) к пределу при $r_0 \to 0$, получаем известное решение Митчелла ([5]) задачи о деформации клина силой, приложенной к его вершине:

$$e^{-i(\pi\alpha/2+\gamma)}\frac{2\pi\alpha}{P}z\varphi'(z) = 1 + 2\int_0^1 M(t)\,dt - 2e^{-i(\pi\alpha+2\gamma)}\int_0^1 N(t)\,dt =$$

$$= \frac{1}{1-m^2} + e^{-i(\pi\alpha+2\gamma)}\frac{m}{1-m^2}.$$

При указанной выше аппроксимации функций $M_0(t)$ и $N_0(t)$ получается в случае $\alpha = 1/2$ следующее приближенное решение задачи Митчелла:

$$\frac{\pi}{P}e^{i(\pi/4-\gamma)}z\varphi'(z) \approx 1{,}6814 - 1{,}0705\,e^{2i(\pi/4-\gamma)}.$$

Точное значение правой части: $1{,}6815 - 1{,}0705\,e^{2i(\pi/4-\gamma)}$. Для решения задачи в случае произвольной нагрузки на верхней грани клина можно, зная функцию $\beta(\zeta)$, вычислить $4\mathrm{Re}\,\varphi'(z)$, интегрируя правую часть выражения (15) по r_0 в пределах $(0, \infty)$. В частности, при $\gamma(r_0) \equiv 0 p(r_0) = -p = \mathrm{const}$, таким путем получаем (с помощью указанной аппроксимации $M_0(t)$ и $N_0(t)$) следующее приближенное решение:

$$4\varphi'(z) \approx -1{,}011\,p = \mathrm{const}.$$

Таблица 2

ζ, x	$\beta(\zeta)$	$\beta(-x)$	ζ, x	$\beta(\zeta)$	$\beta(-x)$
0	0,0000	0	1,3	—0,2375	0,2311
0,1	—0,1027	—0,0655	1,4	—0,2360	0,2479
0,2	—0,1301	—0,0539	1,5	—0,2355	0,2629
0,3	—0,1483	—0,0373	1,6	—0,2353	0,2746
0,4	—0,1646	—0,0165	1,7	—0,2352	0,2872
0,5	—0,1801	+0,0106	1,8	—0,2350	0,2997
0,6	—0,1949	0,0385	1,9	—0,2350	0,3099
0,7	—0,2091	0,0796	2,0	—0,2350	0,3199
0,8	—0,2232	0,1219	2,1	—0,2349	0,3290
0,9	—0,2369	0,1694	2,2	—0,2348	0,3372
1,0	—0,2503	0,2074	5,0	—0,2265	0,3990
1,1	—0,2438	0,2183	10,0	—0,2025	0,3601
1,2	—0,2398	0,2243			

Точное решение последней задачи, найденное М. Леви, определяется формулой

$$4\varphi' z = -p.$$

Институт математики
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
16 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. И. Мусхелишвили, Некоторые основные задачи математической теории упругости, Изд. АН СССР, 1949. [2] С. М. Белоносов, Тр. Воронежск. гос. унив., 7, 30 (1954). [3] А. Н. Хованский, Приложение цепных дробей и их обобщений к вопросам приближенного анализа, М., 1956. [4] А. И. Лурье, Б. З. Брачковский, Тр. Ленинградск. политехн. инст., № 3 (1941). [5] П. Ф. Папкович, Теория упругости, 1939.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Г. В. УЖИК и М. Я. ГАЛЬПЕРИН

ОБ ОПАСНОСТИ МГНОВЕННОГО РАЗРУШЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПЕРЕГРУЗКАХ

(Представлено академиком А. А. Благонравовым 2 VII 1959)

Разрушение под действием циклических нагрузок происходит, как известно, в следующих основных стадиях: сперва в результате повторной микропластической деформации на отдельных наиболее нагруженных участках начинаются необратимые изменения металла, которые при определенных условиях могут привести к ультрамикроскопическому нарушению сплошности; увеличение количества участков с подобным повреждением металла и их соединение завершается во второй стадии образованием трещины с выходом ее на поверхность; в третьей стадии происходит развитие трещины усталости по сечению; в четвертой стадии под действием однократно приложенной нагрузки наступает окончательное разрушение той части сечения, на которую еще не успела распространиться трещина усталости.

Условия, от которых зависит продолжительность каждой из перечисленных стадий усталостного разрушения, изучены слабо. Несомненно однако, что продолжительность каждой из них зависит от сопротивления материала и характера нагружения, при котором может начаться усталостное разрушение. Известно, что в некоторых случаях, как, например, с подступичной части тепловозных осей ([1]), развитие трещины усталости протекало чрезвычайно медленно, так, что продолжительность третьей стадии составляла сотни миллионов циклов и все же окончательное разрушение (последняя стадия) не наступало. Известно также, что в определенных условиях (периодическое уменьшение действующих нагрузок, наличие зон повышенного сопротивления металла по сечению, влияния отдыха в периоды разгрузок и др.) наблюдается даже временное прекращение роста трещины. Однако подобные наблюдения могут привести к ошибочному выводу о том, что трещина усталости вообще должна развиваться в продолжение значительного времени прежде чем наступит окончательное разрушение. Изучение причин крупных аварий различных машин и сооружений, подверженных действию повторных нагрузок ([2]), указывает на возможность внезапного мгновенного разрушения наиболее нагруженных элементов машин в самой ранней стадии развития трещины.

Поскольку мгновенное разрушение происходит под действием однократно приложенной перегрузки уже после образования трещины усталости и всегда является хрупким, то для выяснения вопроса о возможных его причинах необходимо исследовать условия хрупкого разрушения при наличии острых концентраторов.

Ниже приводятся результаты исследования (среднеуглеродистая сталь) причин мгновенного разрушения стальных балок прямоугольного сечения при изгибе.

Каждая балка нагружалась переменными нагрузками с той или другой асимметрией циклов до того момента, пока трещина усталости не распространялась на определенную глубину. После этого циклическое нагружение прекращалось и производился излом оставшейся, не занятой трещиной, части сечения однократно приложенной нагрузкой. При этом выяснялся характер окончательного разрушения, устанавливалась величина разрушающей нагрузки и записывалась диаграмма изгиба. Серия типичных диа-

рамм изгиба показана на рис. 1. На каждой диаграмме участок *Oa* соответствует циклическому нагружению, участок *ab* — однократному нагружению до излома при нагрузке *cb* *. Верхний ряд кривых соответствует весьма малой площади усталостного разрушения, нижний ряд — существенно большей.

Рассмотрение рис. 1 приводит к следующим заключениям:

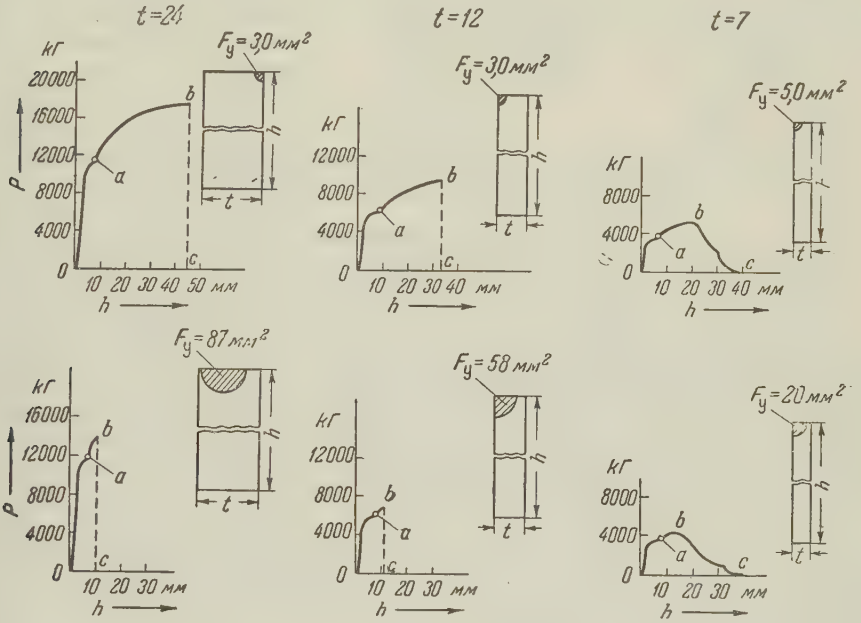


Рис. 1. Диаграммы деформации и разрушения при изгибе (сталь 45). [redacted] $\rho = 0{,}4$; $h = 94$

1. Мгновенное разрушение хрупкого характера может происходить в самой ранней стадии развития трещины усталости. Предшествующая пластическая деформация (участок *ab*) зависит от размеров площади, на которую успела распространиться трещина. Однако это деформация оказывается весьма малой уже при сравнительно небольших размерах площади усталостного разрушения, составляющей всего 3—5% от всей площади сечения.

2. Возможность мгновенного разрушения при циклических перегрузках зависит от ширины сечения. По-видимому, существует критическая ширина, различная для разных материалов, при которой (и меньше которой) под действием перегрузок возможно только замедленное вязкое разрушение. Для исследуемой стали-45 эта критическая ширина составляла 5—7 мм. Наличие критической ширины сечения связано с переходом от преобладающего плоского напряженного состояния (малые значения ширины) к трехмерному растяжению в окрестности дна трещины по мере увеличения ширины более критической ([3,4]). Как показали дальнейшие исследования, критическая ширина сечения может изменяться в зависимости от величины потенциальной энергии, накапливаемой в деформируемой системе к моменту начала рузрушения.

Проведенные исследования показали также, что величина максимальной нагрузки, вызывающей мгновенное разрушение, мало зависит от асимметрии цикла, при которой образуется трещина усталости. На рис. 2 приведено сопоставление статических и циклических (с различной асимметрией циклов) разрушающих нагрузок в зависимости от площади, по которой рас-

* Для $t = 7$ мм участок *bc* — замедленное вязкое разрушение с началом разрушения в точке *b*.

пространилась трещина усталости. Как видно, статические нагрузки, разрушающие образцы с искусственно нанесенным острым надрезом различной глубины, почти не отличаются от циклических нагрузок, вызывающих мгновенное разрушение на балках с предварительно полученной усталостной трещиной, и зависят лишь от величины площади, по которой успела распространиться трещина усталости.

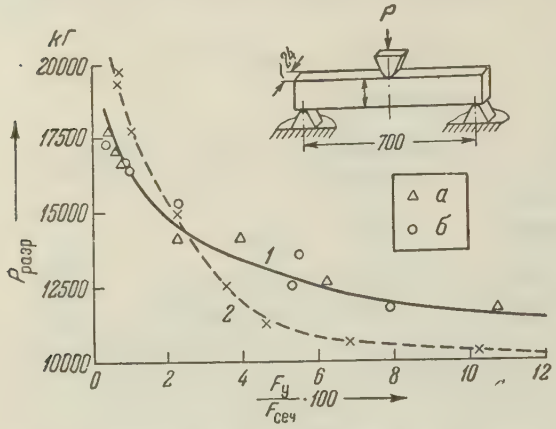


Рис. 2. Изменение разрушающих нагрузок в зависимости от площади распространения трещины усталости или площади надреза. *1* — образцы, разрушенные после распространения трещины усталости на различную глубину при повторном изгибе (*а* — $\varrho = 0{,}4$; *б* — $\varrho = 0{,}12$); *2* — образцы с нанесенным надрезом различной глубины, радиус кривизны надреза $R = 0{,}1$—$0{,}2$ мм. Высота h=94 мм

На основании результатов, приведенных на рис. 2, был произведен расчет величины тех перегрузок, которые вызывают мгновенное разрушение при различной асимметрии циклов (образец с шириной сечения $t = 24$ мм). Полученные результаты приведены на рис. 3. Они свидетельствуют о том, что такого рода разрушение наименее вероятно при симметричном цикле, так как для того, чтобы вызвать мгновенное разрушение при этом цикле, даже при распространении трещины усталости по площади, составляющей 10% от площади всего поперечного сечения балки, необходима более чем 2-кратная перегрузка. Опасность хрупкого разрушения при перегрузке возрастает по мере увеличения асимметрии циклов. Как видно из рис. 3, при $\varrho = \sigma_{мин}/\sigma_{макс} = 0{,}37$ мгновенное разрушение может наступить в самой ранней стадии развития трещины усталости при перегрузке, составляющей всего 10—20%.

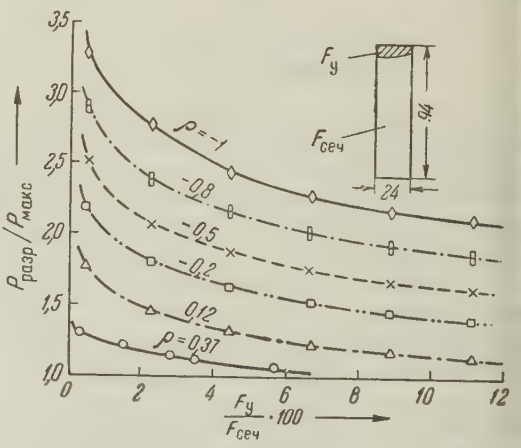


Рис. 3. Изменение перегрузок, вызывающих мгновенное разрушение при различной асимметрии циклов, в зависимости от площади распространения трещины усталости. Площадь сечения образца $F_{сеч} = 22{,}56$ мм²

Приведенные результаты позволяют сделать следующий основной вывод: значение периодически повторяющихся перегрузок при циклическом нагружении состоит не только в том, что они могут вызвать невосстанавливаемое повреждение металла, но также и в том, что действие каждой из них на определенном этапе усталостного повреждения или даже до начала усталостного разрушения в местах острых концентраторов связано с весьма большой опасностью внезапного, мгновенного разрушения.

Институт машиноведения
Академии наук СССР

Поступило
30 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] T. V. Bukwalter, O. J. Horger, W. C. Sanders, Trans. ASME, 60, № 3—4, 33 (1938). [2] H. D. Emmert, A. S. M. E., 78, 1547 (1956). [3] Г. В. Ужик, ДАН, 126, № (1959). [4] G. V. Uzhik, M. J. Galperin, A. A. Zooykowa, Simposium on Larg Fatigue Testing Machines and their Results, A. S. T. M., 1958, p. 132.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

АСТРОНОМИЯ

А. А. ЯВНЕЛЬ

К ВОПРОСУ О ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРЫ ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТОВ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 25 XII 1959)

Железные метеориты, представляющие собой в основном железо-никелевый сплав с содержанием от 4 до 60% Ni, имеют характерную структуру, определяемую химическим составом и условиями кристаллизации их вещества. Метеориты с содержанием никеля до ~6% состоят из α-фазы и имеют полнокристаллическую, большей частью монокристаллическую, структуру и называются г е к с а э д р и т а м и (*H*). Метеориты с бóльшим содержанием никеля являются двухфазными (α + γ-фазы) и имеют либо видманштеттову структуру с различной шириной балок α-фазы (камасита) — о к т а э д р и т ы (*O*), либо мелкозернистую структуру — а т а к с и т ы, богатые никелем (D_2). В свою очередь, октаэдриты по ширине камаситовых балок (*d*) разделяются на несколько структурных типов, границы между которыми являются условными. Обычно производится разделение октаэдритов на пять типов: весьма грубоструктурные (*Ogg*) — $d > 2{,}5$ мм, грубоструктурные (*Og*) — $d = 1{,}5$—$2{,}0$ мм, среднеструктурные (*Om*) — $d = 0{,}5$—$1{,}0$ мм, тонкоструктурные (*Of*) — $d = 0{,}15$—$0{,}4$ мм и весьма тонкоструктурные (*Off*) — $d = 0{,}05$—$0{,}10$ мм.

Общая связь между структурой железных метеоритов и содержанием никеля известна давно. П. Н. Чирвинский ([1]), а затем Бадхью ([2]) вычислили с р е д н е е содержание никеля в железных метеоритах различных типов, в результате чего выяснилось, что с повышением концентрации никеля структурные типы железных метеоритов образуют следующий ряд: *Ogg — Og — Om — Of — Off — D_2*. Перри ([3]) и другие авторы предлагали и н т е р в а л ы концентраций никеля в октаэдритах различных типов.

С другой стороны, в последнее время Брауном с сотр. ([4,5]) обнаружено, что железные метеориты по содержанию примесей галлия и германия делятся на четыре группы, состав которых приведен в подписи к рис. 2. Сопоставление железных метеоритов различных Ga — Ge-групп и структурных типов с содержанием в них никеля привело авторов ([4,5]) лишь к выводу, что между этими тремя характеристиками нет определенной зависимости. Вместе с тем выяснение глубоких связей между составом и структурой железных метеоритов является одним из серьезных вопросов, необходимых для решения проблемы происхождения метеоритов.

В настоящей работе сделана попытка на основе имеющихся данных найти закономерные соотношения между составом, в частности содержанием никеля, а также галлия и германия, и структурой железных метеоритов, что могло бы дать ключ к дальнейшим исследованиям этого вопроса.

Для этого зависимость структуры (ширины камаситовых балок) железных метеоритов от содержания в них никеля была представлена графически (рис. 1). На графике приведены данные работ ([1-3]), причем ширина балок α-фазы в гексаэдритах показана вне масштаба. Сравнение этих данных, полученных на различном статистическом материале, свидетельствует о том,

что, несмотря на расхождение между средними цифрами работ (1) и (2), они находятся внутри интервала концентраций, найденного в работе (3). Рассмотрение полученного графика наглядно показывает, что соотношение между структурой и содержанием никеля в железных метеоритах имеет вид широкой полосы, что свидетельствует о наличии общей, но неоднозначной связи между этими величинами. Эта полоса имеет, кроме того, довольно резкий перегиб в области тонкоструктурных октаэдритов.

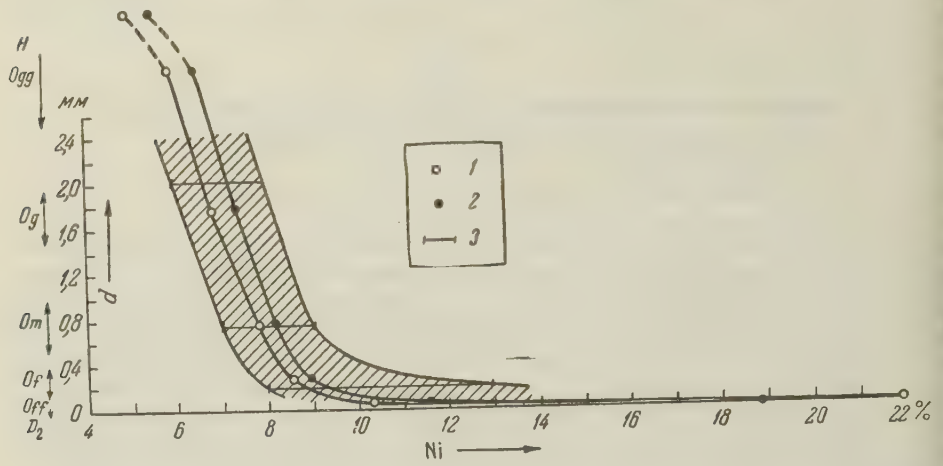


Рис. 1. Зависимость структуры железных метеоритов от содержания никеля. *1* — Чирвинский (1922), *2* — Бадхью (1946), *3* — Перри (1944)

Сложный вид этой зависимости привел нас к мысли, что найденная полоса в действительности может состоять из нескольких ветвей, представляющих собой различные Ga — Ge-группы железных метеоритов.

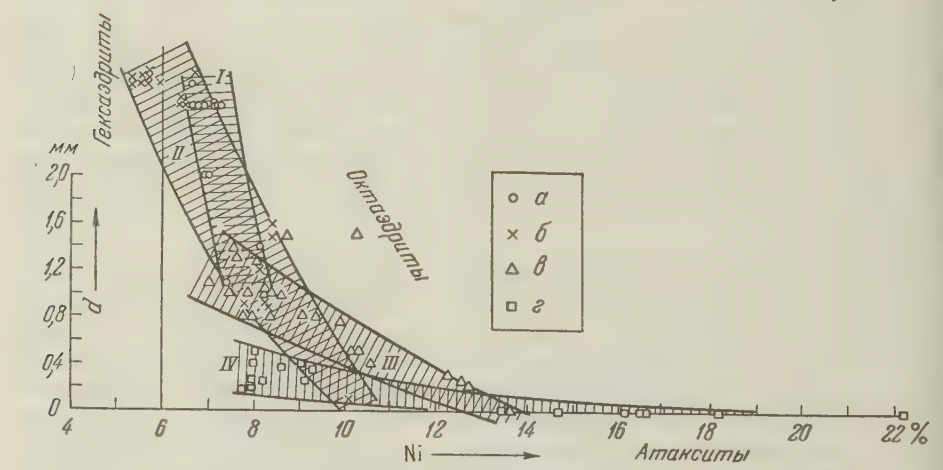


Рис. 2. Зависимость структуры железных метеоритов различных Ga — Ge-групп от содержания никеля. *а* — группа I, 80—100·10⁻⁴% Ga, 300—420·10⁻⁴% Ge; *б* — группа II 40—65·10⁻⁴% Ga, 130—230·10⁻⁴% Ge; *в* — группа III, 8—24·10⁻⁴% Ga, 15—80·10⁻⁴% Ge; *г* — группа IV, 1—3·10⁻⁴% Ga; $\leqslant 1 \cdot 10^{-4}$% Ge

Для проверки этого предположения был построен график в тех же координатах, на котором нанесены данные о ширине камаситовых балок и содержании никеля в метеоритах различных Ga — Ge-групп по результатам работ (4,5). Полученный график, представленный на рис. 2, подтвердил указанное предположение. Как видно, зависимость ширины камаси-

овых балок железных метеоритов от содержания никеля представляет со-
ой четыре полосы, соответствующие четырем Ga — Ge-группам, имеющие
азличный наклон и пересекающиеся друг с другом. В сумме эти четыре
олосы дают картину, наблюдающуюся на рис. 1, и объясняют, в частности,
ричину отмеченного выше перегиба полосы.

Существенно отметить, что изменение наклона полос является законо-
ерным, а именно с переходом от I Ga — Ge-группы к IV группе наклон
о отношению к оси концентраций никеля последовательно уменьшается.
то означает, что железные метеориты, содержащие максимальные коли-
ества галлия и германия, показывают также максимальную зависимость
ирины камаситовых балок от содержания никеля, в десятки раз пре-
ышающую подобную зависимость у метеоритов с минимальным содержа-
ием этих элементов.

Такое резкое различие вряд ли можно объяснить влиянием мельчайших
римесей галлия и германия на скорость роста кристаллов α-фазы, хотя
римеры воздействия малых добавок отдельных элементов на структуру
плавов и известны. В данном случае такому предположению противо-
ечит пересечение различных ветвей между собой, что означало бы противо-
оложный характер влияния галлия и германия на ширину камаситовых,
алок при небольшом различии в содержании никеля в сплаве. Например,
сплаве с 8% Ni повышение содержания Ga и Ge «у в е л и ч и в а е т» ши-
ину балок α-фазы, а в сплаве с 10% Ni подобное же повышение концентра-
ии этих элементов «у м е н ь ш а е т» указанную ширину. По-видимому,
азличная зависимость структуры от содержания Ni в метеоритах разных
а — Ge-групп свидетельствует о неодинаковых условиях кристаллиза-
ии метеоритного железа этих групп. Поэтому различие в содержании гал-
ия и германия, очевидно возникшее раньше, может служить лишь косвен-
ым признаком разных условий образования структуры метеоритного
ещества.

Можно полагать, что общий характер наклона кривых зависимости
труктуры от состава железных метеоритов в сторону бо́льших концентра-
ий никеля, по-видимому, связан с тем, что при повышении содержания
икеля понижается температура начала превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ в системе Fe —
i, а это приводит к замедлению диффузионных процессов. В то же время
азличия в наклоне этих кривых могут скорее всего зависеть от различных
орости охлаждения сплава, давления и других факторов. Неоднозначная
ависимость структуры от состава, которая проявляется в различной струк-
уре метеоритов, принадлежащих к одной и той же Ga — Ge-группе и имею-
их одинаковое содержание никеля, по нашему мнению ([6]), может объяс-
яться, например, фиксацией структуры сплава при его резком охлаждении
различных температур.

Выяснение всех этих вопросов требует дальнейшего целеустремленного
зучения железных метеоритов. Одним из важных направлений в этих
сследованиях может быть изучение состава фаз метеоритного железа ме-
одом локального рентгеноспектрального анализа ([7]). Можно полагать,
го раскрытие различий в условиях кристаллизации метеоритов отдельных
а — Ge-групп приведет также к выяснению их более ранней истории,
частности причин образования определенных уровней содержания галлия
германия, которые еще неясны.

В дополнение следует сказать, что из найденной зависимости структуры
елезных метеоритов от состава, в частности, следует, что граничная кон-
ентрация никеля для образования атакситов неодинакова у различных
а — Ge-групп и у некоторых из них может быть значительно меньше
% — значения, принятого для этой величины некоторыми авторами.
тсюда вытекает, что объяснения образования структуры железных метео-
итов, основанные на этой предпосылке ([8]), требуют пересмотра.

Среди других частных выводов данной работы можно указать на следую-
ие. Если спроектировать график рис. 2 на ось концентраций, то мы полу-

чим кривую распределения железных метеоритов по содержанию никеля, имеющую максимумы, аналогичные найденным нами ранее ([9]). Рассмотрение этого вопроса показывает, что первая Ni-группа железных метеоритов (с резким максимумом 5,6% Ni) отвечает максимуму II Ga — Ge-группы, точнее, части этой группы с более низким содержанием данных элементов (40—60) $\cdot 10^{-4}$% Ga и (130—165) $\cdot 10^{-4}$% Ge. II Ni-группа (с максимумом ~8% Ni) представляет собой наложение друг на друга максимумов III, IV и, частично, I Ga — Ge-групп. Таким образом выявляется более сложный характер этого распределения.

Если же спроектировать этот график на ось структур, то в местах наложения смежных Ga — Ge-групп также образуются максимумы. В результате этого обнаруживается сходство с данными авторов ([5]) о наличии трех максимумов в распределении железных метеоритов по ширине камаситовых балок. При этом грубоструктурные октаэдриты (по классификации, предлагаемой этими авторами) отвечают наложению ветвей I и II Ga — Ge-групп, среднеструктурные II и III, а тонкоструктурные III и IV. Отсюда следует, что разделение железных метеоритов по структуре лишь в какой-то мере отражает сложные закономерности, имеющиеся в их составе.

Комитет по метеоритам
Академии наук СССР

Поступило
25 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. Н. Чирвинский, Метеоритика, 5, 39 (1949); H. Michel, Fortschr. d. Min. Krist. u. Petr., 7, 294 (1922). [2] J. D. Buddhue, Popul. Astron., 54, № 3, 149 (1946). [3] S. H. Perry, The Metallography of Meteoric Iron, Washington, 1944. [4] E. Goldberg, A. Uchijama, H. Brown, Geochim. et cosmochim. acta, 2, № 1, 1 (1951). [5] J. F. Lovering, W. Nichiporuk, A. Chodos, H. Brown, Geochim. et cosmochim. acta, 11, № 4, 263 (1957). [6] А. А. Явнель, Астр. журн., 34, № 6, 921 (1957). [7] А. А. Явнель, И. Б. Боровский и др., ДАН, 123, № 2, 256 (1958). [8] H. Hess, U. Uhlig, Geochim. et cosmochim. acta, 6, № 5/6, 282 (1954). [9] А. А. Явнель, ДАН, 102, № 3, 477 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ФИЗИКА

Б. И. КОЧЕЛАЕВ

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛА НА СПИН-РЕШЕТОЧНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ

(Представлено академиком И. Е. Таммом 14 XII 1959)

1. В последнее время ведется интенсивное изучение спин-решеточного взаимодействия в парамагнитных кристаллах. При этом выявились серьезные расхождения между теорией и экспериментом, которые, по-видимому, могут быть объяснены, если принять во внимание дефекты кристаллических решеток. Экспериментальные исследования проводятся большей частью на кристаллах, сильно разбавленных в магнитном отношении. Это означает, что в диамагнитный кристалл вместо некоторых атомов внедрены парамагнитные ионы, и тем самым искусственно созданы дефекты. Существенную роль могут играть также дефекты других типов, например микротрещины, образующиеся при охлаждении кристаллов до температуры жидкого гелия.

Хорошо известно, что спин-решеточное взаимодействие определяется тем, насколько сильно изменяются под влиянием колебаний решетки расстояния между парамагнитным центром и окружающими атомами. В существующей теории спин-решеточной релаксации относительные смещения соседних атомов вычисляются в предположении, что кристалл идеален и его колебания описываются волнами Дебая. Рассеяние волн на дефектах кристалла, вызывая малые изменения амплитуды колнбаний, может, однако, привести к созданию относительных смещений ближайших атомов намного бо́льших, чем смещения, обусловленные волнами Дебая. В наших расчетах мы используем теорию колебаний неидеальных решеток И. М. Лифшица ([1,2]).

2. Оператор спин-решеточного взаимодействия является функцией координат спина и смещений атома, несущего спин, относительно окружающих частиц. Поскольку для спин-решеточной релаксации в большинстве случаев важны лишь симметрические колебания, нужно знать только относительные смещения частиц, расположенных симметрично относительно парамагинтного центра. Мы будем учитывать лишь ближайшие частицы.

Предположим, что одноатомная кристаллическая решетка имеет дефект в точке с радиусом-вектором $\mathbf{R}^*$. Тогда амплитуда относительного смещения двух частиц, обусловленная плоской волной с волновым вектором $\mathbf{k}$ и соответствующей рассеянной волной, согласно ([1,2]), в случае малых значений $\mathbf{k}$ равна

$$\varphi_\sigma(\mathbf{R}_1) - \varphi_\sigma(\mathbf{R}_2) \approx \frac{2\pi a \cos\gamma}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}^*|^2\,\Omega}\, e^{ik|\mathbf{R}_0-\mathbf{R}^*|} \sum_t \frac{C_\sigma^t(k\mathbf{n})}{v_t^2} + \varepsilon; \tag{1}$$

$$C_\sigma^t(\vec{\varkappa}) = \sum_{\sigma_k \sigma_l kl} \Lambda_{\mathbf{R}_k\mathbf{R}_l}^{\sigma_k\sigma_l} \lambda_{\sigma_k}^t(\vec{\varkappa})\, \lambda_\sigma^t(\vec{\varkappa})\, \lambda_{\sigma_l}(\mathbf{k}), \quad \sigma = x, y, z.$$

Обозначения: $\mathbf{R}_0$, $\mathbf{R}_{1,2}$ — радиусы-векторы парамагнитного атома и ближайшей частицы; a — расстояние между их равновесными положениями, γ — угол между векторами $\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}^*$ и $\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$; $\mathbf{n} = (\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}^*)/|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}^*|$; Ω — объем ячейки обратной решетки; t — номер ветви колебаний; v_t — соответствующая скорость звука; $\boldsymbol{\lambda}^t(\mathbf{k})$ — вектор поляризации; $\Lambda^{\sigma_k \sigma_l}_{\mathbf{R}_k \mathbf{R}_l}$ — матрица, описывающая изменение коэффициентов взаимодействия между атомами, внесенное дефектом; ε — члены, пропорциональные длине волнового вектора $\mathbf{k}$ и более высоким степеням $1/|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}^*|$. Здесь использованы следующие предположения: возмущение, вносимое дефектом, мало; размеры неоднородности малы по сравнению с длиной волны; частота колебаний не зависит от направления $\mathbf{k}$, т. е. $\omega_t^2 = v_t^2 k^2$.

Влияние дефектов кристалла на спин-решеточную релаксацию будет определяющим, если выполняется условие

$$\frac{2\pi a \cos\gamma}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}^*|^2\,\Omega} \sum_t \frac{C_\sigma^t(k\mathbf{n})}{v_t^2} > k. \qquad (2)$$

Легко заметить, что для двухфононных процессов влияние дефектов может быть несущественным, так как наибольший вклад в вероятность релаксационного перехода вносится за счет колебаний с большим значением волнового вектора. Однако для прямых процессов условие (2) будет выполняться почти всегда ввиду малости частоты «спинового кванта» (порядка 10^{-3}—1 $см^{-1}$). Ради простоты предположим, что «дефектность» кристалла заключается в том, что у одного из атомов все коэффициенты взаимодействия изменились на некоторую величину ξ. Тогда матрица $\Lambda^{\sigma_k \sigma_l}_{\mathbf{R}_k \mathbf{R}_l}$ примет вид:

$$\Lambda^{\sigma_1 \sigma_2}_{\mathbf{R}_k \mathbf{R}_l} = \xi \left\{ -z\delta_{\mathbf{R}_k \mathbf{R}^*}\delta_{\mathbf{R}_l \mathbf{R}^*} + \sum_m (\delta_{\mathbf{R}_k \mathbf{R}^*}\delta_{\mathbf{R}_l \mathbf{R}_m} + \delta_{\mathbf{R}_k \mathbf{R}_m}\delta_{\mathbf{R}_l \mathbf{R}^*}) \right\}, \qquad (3)$$

где $\mathbf{R}_m$ — радиус-вектор ближайшей к парамагнитному атому частицы, z — число этих частиц.

Рассмотрим конкретный пример релаксации иона Cr^{3+} в октаэдрическом окружении. Оператор спин-решеточного взаимодействия есть ([3])

$$\mathcal{H}_{\text{с-р}} = \varepsilon_1(\mathcal{H}^{(2)}Q_2 + \mathcal{H}^{(3)}Q_3) + \varepsilon_2(\mathcal{H}^{(4)}Q_4 + \mathcal{H}^{(5)}Q_5 + \mathcal{H}^{(6)}Q_6); \qquad (4)$$

$$\mathcal{H}^{(2)} = \sqrt{3}(S_y^2 - S_x^2), \quad \mathcal{H}^{(3)} = (3S_z^2 - S(S+1)), \quad \mathcal{H}^{(4)} = (S_xS_y + S_yS_x),$$
$$\mathcal{H}^{(5)} = (S_xS_z + S_zS_x), \quad \mathcal{H}^{(6)} = (S_yS_z + S_zS_y);$$
$$\varepsilon_1 = 9\sqrt{3}\left(\frac{\lambda}{\Delta}\right)^2\left(\frac{eE}{a^2}\right)\frac{\overline{r^4}}{a^4}, \quad \varepsilon_2 = \frac{486}{25}\left(\frac{\lambda}{\Delta}\right)^2\left(\frac{eE}{a^2}\right)\left(\frac{\overline{r^2}}{a^2} + \frac{5}{36}\frac{\overline{r^4}}{a^4}\right).$$

Здесь S_x, S_y, S_z — операторы проекций спина на кубические оси; Q_k — нормальная координата октаэдра; λ — константа спин-орбитальной связи; Δ — расщепление орбитального уровня в кубическом поле; E — заряд соседней к иону Cr^{3+} частицы; r — расстояние от центра ядра до $3d$-электрона.

Вероятность релаксационного перехода с рождением одного фонона определяется обычной формулой:

$$A_{pq} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\rho_\omega |\langle p, n | \mathcal{H}_{\text{с-р}} | q, n+1\rangle|^2, \qquad (5)$$

где ρ_ω — спектральная плотность осцилляторов решетки; n — квантовое число осциллятора; p, q — спиновые уровни.

Используя (1), (3) и усредняя по всем направлениям относительного расположения иона Cr^{3+} и дефекта, получаем:

$$A_{pq} = \frac{96\pi^4}{\hbar} \frac{a^2\xi^2\omega}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}^*|^4\Omega^2\rho v^7} \frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} W_{pq};$$

$$W_{pq} = \varepsilon_1^2 [|\mathcal{H}_{pq}^{(2)}|^2 + |\mathcal{H}_{pq}^{(3)}|^2] + \varepsilon_2^2 [|\mathcal{H}_{pq}^{(4)}|^2 + |\mathcal{H}_{pq}^{(5)}|^2 + |\mathcal{H}_{pq}^{(6)}|^2], \quad (6)$$

где ω — частота «спинового кванта»; ρ — плотность кристалла; $v_1 = v_2 = v_3 = v$.

Основное отличие формулы (6) от обычной, полученной в предположении об идеальности кристалла (3), заключается в следующем: вероятность перехода зависит от расстояния парамагнитного атома до дефекта, вследствие чего появляется зависимость времени релаксации от концентрации парамагнитных центров; при $\hbar\omega \ll kT$ исчезает зависимость от частоты «спинового кванта» и, следовательно, от напряженности магнитного поля, в то время как в работе ([3]) $A_{pq} \sim \omega^2$.

Случай, когда дефектом является сам парамагнитный атом, несколько сложнее, так как нельзя пользоваться асимптотическим выражением (1). Однако, вернувшись к общей формуле (2,9) работы ([1]), можно заметить, что часть относительного смещения, не содержащая множителем k, обращается в нуль. Таким образом, при выполнении условия (2) относительные смещения будут определяться влиянием другого, ближайшего парамагнитного атома. В этом случае можно приближенно пользоваться формулой (6).

3. Прежде чем перейти к обсуждению формулы (6), отметим, что мы не рассматриваем случая столь низких температур, когда теплоемкость решетки становится настолько малой, что релаксация спинов определяется оттоком энергии к термостату.

Как уже отмечалось, при экспериментальном изучении спин-решеточной релаксации при низких температурах, когда должны преобладать однофононные процессы, были обнаружены закономерности (рост времени релаксации τ с уменьшением концентрации парамагнитных центров, аномальная зависимость от напряженности внешнего магнитного поля), которые не удается объяснить в рамках существующей теории. Обратимся к экспериментам с ионами Cr^{3+}. А. М. Прохоровым и А. А. Маненковым ([4]) было найдено, что в опытах по насыщению парамагнитного резонанса на ионе Cr^{3+} в корунде при температуре 4,2° К τ зависит от концентрации ионов как x^{-1}— x^{-2} в области изменения x от $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ до $5{,}3 \cdot 10^{-4}$ (x — отношение числа ионов Cr^{3+} к числу ионов Al^{3+}). Эта зависимость исчезает при комнатной температуре. Если мы предположим, что «дефектность» корунда заключается главным образом в наличии ионов Cr^{3+}, то время релаксации, согласно (6), оказывается зависящим от концентрации как $x^{-4/3}$. Эта зависимость исчезает при комнатной температуре, так как при двухфононных процессах, согласно приведенным выше рассуждениям, влияние дефектов не будет определяющим. Легко заметить, что при достаточно малой концентрации условие (2) выполняться не будет. Тогда время релаксации будет определяться обычными однофононными процессами ([3]), и зависимость τ от x исчезает. Для корунда это должно наступить при $x \sim 10^{-5}$. (Константа связи иона Cr^{3+} с окружением в корунде на $1/3$ больше, чем у ионов Al^{3+}, что можно грубо оценить из спектроскопических данных.) Прекращение зависимости τ от x было найдено в $K_3Cr_xCo_{1-x}(CN)_6$ при $x = 5 \cdot 10^{-3}$ ([5]). Следует учесть, что среднее расстояние между вакантными местами для иона Cr^{3+} в цианиде кобальта больше, чем в корунде.

Особенно существенным должно быть влияние дефектов кристалла на спин-решеточную релаксацию ядерных спинов, так как величина k при однофононных процессах должна быть в 10^3 раз меньше, чем для электронных спинов. С этой точки зрения может быть объяснен следующий эксперимент ([6]): измерялось время релаксации J^{127} в KJ методом насыщения при

температурах 2—20° К. Обнаружено, что в интервале 14—20° К зависимост
τ от T и его величина хорошо объясняются двухфононными процессами
причем τ одинаково для порошка и монокристалла. Но в интервале темп
ратур 2—4° К τ для порошка более чем в 10 раз короче, чем для монокри
сталла, и не зависит от напряженности магнитного поля. Это вполне согла
суется с формулой (6), так как в кристалликах порошка дефектов мног
больше, кроме того, может сказаться влияние поверхности. Остается не
понятным, однако, отсутствие зависимости τ от T в этом интервале, тогд
как согласно (6) она линейна.

В заключение отметим, что для окончательного уяснения роли дефекто
в процессе спин-решеточной релаксации требуются специальные экспери
менты.

Автор выражает глубокую благодарность С. А. Альтшулеру за ценны
советы и обсуждение результатов.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
11 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 17, 12, 1017 (1947). [2] И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 18
3, 293 (1948). [3] U. H. Van Vleck, Phys. Rev., 57, 1, 426 (1940). [4] А. М. Прохо
ров, А. А. Маненков, Докл. на совещ. по парамагнитному резонансу, Казань, июн
1959. [5] P. F. Chester, P. E. Wagner, J. G. Castle, Quantum Electronics-Re
sonance Phenomena, Program, N. Y., IX 1959, p. 21. [6] C. V. Briscoe, C. F. Squi
re, Phys. Rev., 112, 5, 1540 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ФИЗИКА

Р. М. МУРАДЯН

ОБ АЗИМУТАЛЬНОЙ АСИММЕТРИИ ПРИ РАССЕЯНИИ ДИРАКОВСКИХ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 25 XII 1959)

1. Как показал Мотт, точная формула для углового распределения частично поляризованного пучка дираковских частиц содержит множитель вида [1]

$$D(\vartheta) = i\,[f(\vartheta)\,g^*(\vartheta) - f^*(\vartheta)\,g(\vartheta)]. \qquad (1)$$

В случае чисто кулоновского рассеяния на точечном центре $D(\vartheta)$ было вычислено Моттом с точностью первого порядка. При помощи теории затухания А. А. Соколову удалось обобщить результаты Мотта на случай рассеяния силовым центром, обладающим не только электрическим зарядом, но и магнитным моментом, а также рассмотреть случай произвольного потенциала [2].

В настоящей статье, исходя из значений фаз в первом приближении [3,4], $D(\vartheta)$ вычислено для произвольного сферически-симметричного потенциала. Дифференциальное сечение для неполяризованного пучка, соответствующее этому приближению, вычислено в [5].

2. Как известно, в первом борновском приближении $f(\vartheta)$ и $g(\vartheta)$ действительны и $D(\vartheta) = 0$, т. е. рассеяние не обладает азимутальной асимметрией. Для того чтобы получить комплексные амплитуды рассеяния, необходимо в точных формулах при разложении экспонент учитывать и квадратичные члены:

$$f(\vartheta) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}[(l+1)(\operatorname{tg}\delta_l^{(1)} + i\operatorname{tg}^2\delta_l^{(1)}) + l\,(\operatorname{tg}\delta_l^{(2)} + i\operatorname{tg}^2\delta_l^{(2)})]\,P_l(\cos\vartheta),$$
$$g(\vartheta) = \frac{1}{k}\sum_{l=1}^{\infty}[(\operatorname{tg}\delta_l^{(1)} + i\operatorname{tg}^2\delta_l^{(1)}) - (\operatorname{tg}\delta_l^{(2)} + i\operatorname{tg}^2\delta_l^{(2)})]\,P_l^1(\cos\vartheta). \qquad (2)$$

Легко показать, что при этом нет необходимости учитывать значения фаз во втором приближении, а достаточно ограничиться значениями фаз в первом приближении (формулы (19) в [3]), которые при помощи преобразования Лапласа

$$rV(r) = \int_0^{\infty}\overline{V}(t)\,e^{-rt}\,dt, \quad \overline{V}(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty} rV(r)\,e^{rt}\,dr \qquad (3)$$

можно представить в виде

$$\operatorname{tg}\delta_l^{(1)} = -\frac{K}{2c\hbar k}\left\{\alpha\int_0^{\infty}\overline{V}(t)\,Q_l\left(1+\frac{t^2}{2k^2}\right)dt + \beta\int_0^{\infty}\overline{V}(t)\,Q_{l+1}\left(1+\frac{t^2}{2k^2}\right)dt\right\},$$
$$\operatorname{tg}\delta_l^{(2)} = -\frac{K}{2c\hbar k}\left\{\alpha\int_0^{\infty}\overline{V}(t)\,Q_l\left(1+\frac{t^2}{2k^2}\right)dt + \beta\int_0^{\infty}\overline{V}(t)\,Q_{l-1}\left(1+\frac{t^2}{2k^2}\right)dt\right\}, \qquad (4)$$

где $\bar{V}(t)$ является прообразом функции $rV(r)$; $Q_l(x)$ — функция Лежан
дра второго рода. Остальные обозначения здесь и в дальнейшем совпа
дают с принятыми в ([3]). Подставляя эти значения фаз в (2) и провед
суммирование по l, получим

$$f(\vartheta) = f_{\mathrm{Re}}(\vartheta) + i f_{\mathrm{Im}}(\vartheta), \quad g(\vartheta) = g_{\mathrm{Re}}(\vartheta) + i g_{\mathrm{Im}}(\vartheta), \tag{4}$$

где действительные части $f_{\mathrm{Re}}(\vartheta)$ и $g_{\mathrm{Re}}(\vartheta)$ совпадают с амплитудам
рассеяния в первом борновском приближении (см. например, ([5])):

$$f_{\mathrm{Re}}(\vartheta) = -\frac{K}{\hbar c}(\alpha + \beta\cos\vartheta)\int_0^\infty \bar{V}(t)\,\frac{dt}{t^2 + 4k^2\sin^2(\vartheta/2)},$$

(5)

$$g_{\mathrm{Re}}(\vartheta) = -\frac{K}{c\hbar}\beta\sin\vartheta\int_0^\infty \bar{V}(t)\,\frac{dt}{t^2 + 4k^2\sin^2(\vartheta/2)},$$

а для мнимых частей $f_{\mathrm{Im}}(\vartheta)$ и $g_{\mathrm{Im}}(\vartheta)$ с учетом формул (7а) — (7д) п
лучим значения

$$f_{\mathrm{Im}}(\vartheta) = \frac{K^2}{4c^2\hbar^2k^3}\int_0^\infty\int_0^\infty \Big[(\alpha^2 + 2\alpha\beta x' + \beta^2\cos\vartheta)\,\Sigma(x, x', \vartheta) - \alpha\beta\ln\frac{x+1}{x-1}\Big]\bar{V}(t)\bar{V}(t')\,dt\,dt',$$

(5

$$g_{\mathrm{Im}}(\vartheta) = \frac{K^2}{4c^2\hbar^2k^3}\operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2}\int_0^\infty\int_0^\infty \Big[\Big(2\alpha\beta x' + 2\beta^2\cos^2\frac{\vartheta}{2}\Big)\Sigma(x, x', \vartheta) - \alpha\beta\ln\frac{x+1}{x-1}\Big]\bar{V}(t)\bar{V}(t')\,dt\,dt',$$

где $x = 1 + \frac{t^2}{2k^2}$, $x' = 1 + \frac{t'^2}{2k^2}$, а $\Sigma(x, x', \vartheta)$ определена формулой (8).

Используя (1) и (5), (5б), окончательно найдем, что при наличи
произвольного сферически-симметричного рассеивателя $D(\vartheta)$ выражает
следующим образом:

$$D(\vartheta) = 2\,[f_{\mathrm{Re}}(\vartheta)\,g_{\mathrm{Im}}(\vartheta) - f_{\mathrm{Im}}(\vartheta)\,g_{\mathrm{Re}}(\vartheta)].$$

Интегралы в (5а), (5б) легко вычисляются, когда $\bar{V}(t)$ пропорци
нально δ-функции (см. ниже) или ее производной (экспоненциальны
потенциал). В остальных случаях необходимо численное интегрировани
Отметим, что для получения $D(\vartheta)$ в следующем приближении необх
димо знание фаз во втором приближении (формулы (23) в ([3])). Одна
встречающиеся здесь трудности при суммировании не преодолены.

3. Полученные результаты можно применить и к кулоновскому пол
Однако сначала необходимо рассмотреть экранированное кулоновск
поле (потенциал типа Юкава)

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}e^{-\varkappa_0 r}, \quad \bar{V}(t) = -Ze^2\delta(t - \varkappa_0).$$

В этом случае δ-функции снимают интегрирование в формулах (5а)
(5б). Далее в выражении для юкавских амплитуд можно сделать пр
дельный переход к чисто кулоновскому полю:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad \bar{V}(t) = -Ze^2\delta(t).$$

Учитывая предельное значение $\Sigma\left(1 + \frac{\varkappa_0^2}{2k^2}, 1 + \frac{\varkappa_0^2}{2k^2}, \vartheta\right)$ при $\varkappa_0 \to$
из (5б) получим мнимые части кулоновских амплитуд рассеяния $f^c_{\mathrm{Im}}($

$g^c_{\mathrm{Im}}(\vartheta)$ (действительные части получаются автоматически из (5а))

$$_{\mathrm{m}}(\vartheta) = \left(\frac{Ze^2}{2c\hbar}\right)^2 \frac{K^2}{k^3}\left\{(\alpha^2 + 2\alpha\beta + \beta^2\cos\vartheta)\frac{1}{\sin^2(\vartheta/2)}\ln\frac{2k\sin(\vartheta/2)}{\varkappa_0} - 2\alpha\beta\ln\frac{2k}{\varkappa_0}\right\},$$

$$_{\mathrm{n}}(\vartheta) = \left(\frac{Ze^2}{2c\hbar}\right)^2 \frac{K^2}{k^3}\operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2}\left\{\left(2\alpha\beta + 2\beta^2\cos^2\frac{\vartheta}{2}\right)\frac{1}{\sin^2(\vartheta/2)}\ln\frac{2k\sin(\vartheta/2)}{\varkappa_0} - 2\alpha\beta\ln\frac{2k}{\varkappa_0}\right\},$$

куда легко получить известную формулу Мотта

$$D(\vartheta) = \left(\frac{Ze^2}{2c\hbar}\right)^3 \frac{2K^3}{k^5}\,\frac{\frac{v^2}{c^2}\sqrt{1 - v^2/c^2}}{\sin(\vartheta/2)\cos(\vartheta/2)}\ln\sin(\vartheta/2).$$

4. В работе ([5]) были вычислены суммы, содержащие произведения ех функций Лежандра первого рода. Воспользовавшись значениями их сумм и интегральным представлением Неймана для функций Лежандра второго рода ([6]), получим значения следующих сумм:

$$\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,Q_l(x)\,Q_l(x')\,P_l(\cos\vartheta) = \Sigma(x, x', \vartheta), \tag{7а}$$

$$Q_l(x)\,[(l+1)\,Q_{l+1}(x') + lQ_{l-1}(x')]\,P_l(\cos\vartheta) = x'\,\Sigma(x, x', \vartheta) - \frac{1}{2}\ln\frac{x'+1}{x-1}, \tag{7б}$$

$$[(l+1)\,Q_{l+1}(x)\,Q_{l+1}(x') + lQ_{l-1}(x)\,Q_{l-1}(x')]\,P_l(\cos\vartheta) = \cos\vartheta\,\Sigma(x, x', \vartheta), \tag{7в}$$

$$\sum_{l=1}^{\infty} Q_l(x)\,[Q_{l+1}(x') - Q_{l-1}(x')]\,P_l^1(\cos\vartheta) = \frac{x - x'\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\,\Sigma(x, x', \vartheta) - \frac{1}{2\sin\vartheta}\ln\frac{x'+1}{x'-1} + \frac{\cos\vartheta}{2\sin\vartheta}\ln\frac{x+1}{x-1}, \tag{7г}$$

$$\sum_{l=1}^{\infty}[Q_{l+1}(x)\,Q_{l+1}(x') - Q_{l-1}(x)\,Q_{l-1}(x')]\,P_l^1(\cos\vartheta) = \sin\vartheta\,\Sigma(x, x', \vartheta), \tag{7д}$$

е

$$\Sigma(x, x', \vartheta) = \frac{1}{2\sqrt{x'^2 - 2xx'\cos\vartheta + x^2 - \sin^2\vartheta}} \times \ln\frac{(x' - \cos\vartheta)\,(\sqrt{x'^2 - 2xx'\cos\vartheta + x^2 - \sin^2\vartheta} + x') - x\,(1 - x'\cos\vartheta) - \sin^2\vartheta}{(x' + \cos\vartheta)\,(\sqrt{x'^2 - 2xx'\cos\vartheta + x^2 - \sin^2\vartheta} + x') - x\,(1 + x'\cos\vartheta) - \sin^2\vartheta}\,\frac{x+1}{x-1}. \tag{8}$$

При переходе к кулоновскому полю необходимо воспользоваться редельным значением

$$\lim_{\varkappa_0\to 0}\Sigma\left(1 + \frac{\varkappa_0^2}{2k^2},\ 1 + \frac{\varkappa_0^2}{2k^2},\ \vartheta\right) = \frac{1}{\sin^2(\vartheta/2)}\,\frac{2k\sin(\vartheta/2)}{\varkappa_0}.$$

Приношу благодарность проф. А. А. Соколову за интерес, проявленный к работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Мотт, Г. Месси, Теория атомных столкновений, ИЛ, 1951. [2] А. А. Соолов, J. of Phys. USSR, 9, 363 (1945). [3] А. А. Соколов, В. М. Арутюнян, М. Мурадян, ЖЭТФ, 36, 594 (1959). [4] А. А. Соколов, И. И. Гуссейнов, К. Керимов, ЖЭТФ, 34, 110 (1958). [5] В. М. Арутюнян, Р. М. Мурадян, ЭТФ, 36, 1542 (1959). [6] Ё. Уиттекер, Г. Ватсон, Курс современного анализа, —Л., 1934.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ФИЗИК

С. Р. ХОЛЕВ и Д. С. ПОЛТАВЧЕНКО

УСКОРЕНИЕ ПЛАЗМЫ РАЗРЯДА И ПОЛУЧЕНИЕ СИЛЬНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН В КАМЕРЕ С КОАКСИАЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМ

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 9 XI 1959)

1. В ряде экспериментальных работ ([1-8] и др.) исследовались различны методы ускорения плазмы при ее взаимодействии с электромагнитным п лем. Идея рассмотренного ниже метода ускорения плазмы заключается сравнительно длительном (в течение, наприме одного или нескольких периодов тока) взаим действии радиального тока разряда с конце трическим магнитным полем. Целью работы я лялось не только исследование метода ускор ния плазмы, но и получение сильных ударны волн. В этом случае может реализоваться сво образное перераспределение энергии: газ, сжать ускоренной плазмой, может сам превратиться плазму с еще более высокой температурой.

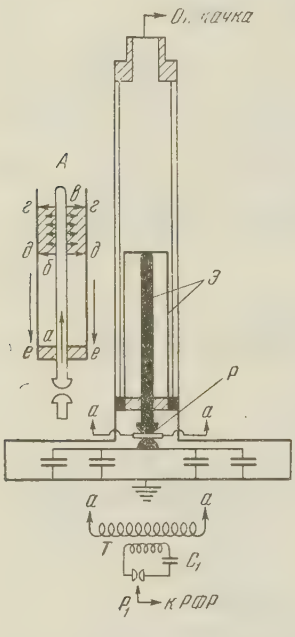


Рис. 1. *Э* — ускоряющие электроды; *Р* и P_1 — разрядники; C_1 — инициирующий конденсатор; *Т* — импульсный трансформатор; *а — а* — место соединения трансформатора с разрядником *Р*

Ускоряющее устройство было выполнено в виде двух коаксиальных электродов цилиндр ческой формы (рис. 1 *А*): центрального стерж ня *абв* и трубы *где*. При разряде конденсато ной батареи *С* в контуре течет ток, направлени которого показано на рис. 1*А* стрелками. Р диальный ток разряда I взаимодействует с ко центрическим магнитным полем Н центральног электрода. Возникающая в результате пондер моторная сила $\mathbf{F} = [\mathbf{IH}]$ независимо от направл ния тока всегда направлена к выходу из уск ряющих электродов. Таким образом, магнитно поле должно действовать на плазму разряд подобно поршню.

Не выясняя конкретной картины взаим действия магнитного поля ускоряющих электр дов с током, текущим в газе, можно определи силу, действующую на плазму при увеличени индуктивности контура разряда *L* с одновреме ным возрастанием массы перемещающегося уч стка контура. В этом случае уравнение движения можно записать так:

$$\frac{d}{dt}(mv) = \frac{1}{2} I^2(t) \frac{dL}{dx}, \qquad (1)$$

где *m* — масса ускоряемого газа (*бвгд* на рис. 1); *v* — его скорость; dL/dx = индуктивность ускоряющих электродов, приходящаяся на единицу длин Осциллограмму разрядного тока с хорошей точностью можно аппроксим ровать выражением

$$= Ae^{-Bt} \sin \omega t. \qquad (2)$$

Постоянные *A*, *B* и круговая частота ω определяются из осциллограмм.

Пусть

$$m = m_0 + kx, \qquad (3)$$

m_0 и k — константы. Тогда из (1) и (2) имеем

$$\frac{d}{d\tau}\left[(m_0 + kx)\frac{dx}{d\tau}\right] = \frac{bA^2}{2\omega^2} e^{a\tau} \sin^2 \tau, \tag{4}$$

$\tau = \omega t$; $a = -2B/\omega$. Интегрирование (4) с учетом начальных условий $= 0$, $v = 0$ при $t = 0$) дает:

$$(m_0 + kx)\frac{dx}{d\tau} = \varphi(\tau); \tag{5}$$

$$v = \omega \frac{dx}{d\tau} = \frac{\omega\varphi(\tau)}{\sqrt{m_0^2 + 2k\left[\int \varphi(\tau)\, d\tau - C\right]}}. \tag{6}$$

Здесь

$$\varphi(\tau) = \frac{A^2 b}{2\omega^2(a^2+4)}\left[e^{a\tau}\left(a\sin^2\tau - \sin 2\tau + \frac{2}{a}\right) - \frac{2}{a}\right];$$

$$C = \frac{A^2 b\,(3a^2+4)}{a^2\omega^2(a^2+4)^2}. \tag{7}$$

2. В опытах использовались плексигласовые цилиндрические камеры внутренним диаметром от 2 до 5 см и длиной от 50 до 90 см. Ускоряющие ектроды изготавливались из латуни, стали или дюралюминия. Емкость тареи в разных сериях опытов была равна 150; 600; 2400 мкф при начальном пряжении 5—6 кв. Схема инициирования разряда понятна из рис. 1.

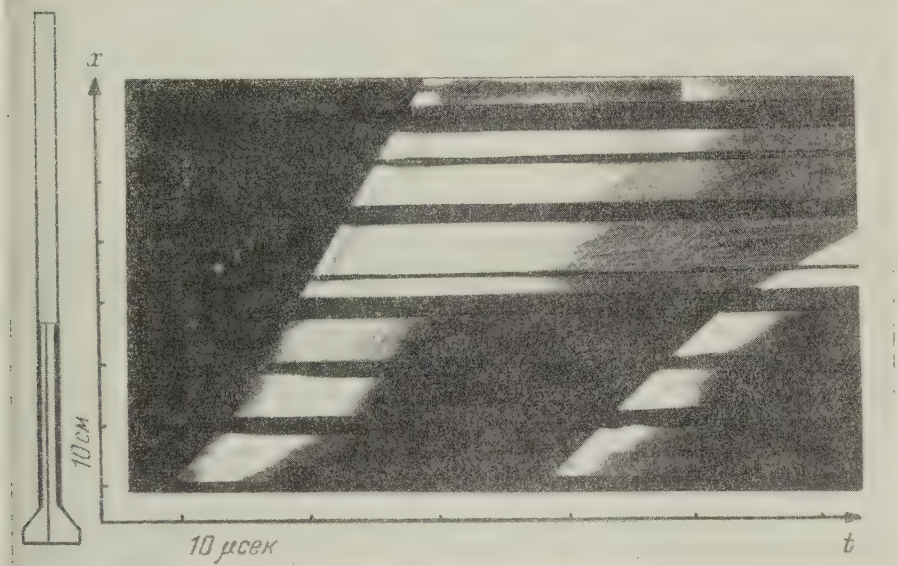


Рис. 2. $V = 5$ кв, $C = 150$ мкф, $D = 36{,}4$ км/сек, $p_1 = 0{,}08$ мм рт. ст.

Эксперименты проводились с воздухом в диапазоне давлений 0,02—75 мм рт. ст. при непрерывной откачке. Точность измерения давления ла порядка 10%. Фоторазвертка процесса распространения плазмы камере и измерение скорости производились фоторегистром СФР-2М. шибка измерения скорости была не больше 5%.

Для снятия осциллограмм тока напряжение с малоиндуктивного сопро-вления ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$ ом, $1{,}5 \cdot 10^{-11}$ гн), включенного в цепь разряда, подава-сь на пластины осциллографа ОК-17М.

3. На рис. 2 показана типичная развертка самосвечения процесса в ма-й камере (диаметром 2 см). Рядом приведена схема расположения камеры ускоряющих электродов. Коническое расширение в нижней части камеры ло сделано для облегчения условий пробоя при низких давлениях.

Самой характерной особенностью снимков развертки с ускоряющими электродами является выбрасывание плазмы разряда из межэлектродной области и ее ускорение при движении между электродами. Условия опыта приведены на рисунке. Передний фронт светящегося потока в этих условиях является ударной волной. Причиной возникновения столь мощной ударной волны (M = 110 на выходе из ускоряющих электродов) служит

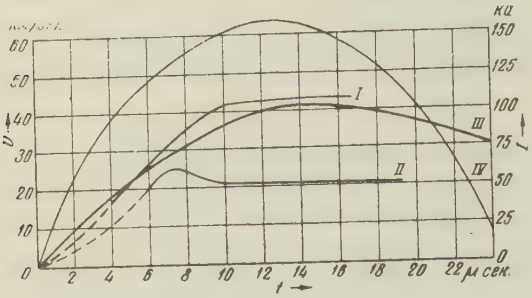


Рис. 3

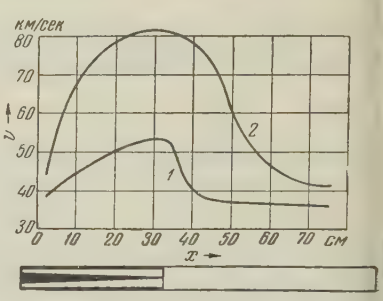


Рис. 4. $V = 5$ кв, $C = 2400$ μф, $I = 560$ ка. *1* — $p = 0{,}43$ мм рт. ст., *2* — $p = 0{,}19$ мм рт. ст.

ускоренное движение плазмы разряда, хорошо видимое на снимках. Существенным является наличие задней границы ускоряющейся плазмы. Ускорение этой задней границы, по-видимому, происходит вследствие существования сильного магнитного поля, которое действует на плазму подобно поршню. Между 12 и 13 μсек. ток достигает максимума (~70 ка для рассматриваемого опыта), величина магнитного поля в это время в области позади плазмы ~20 кгаусс. Хорошо видно резкое ускорение задней границы плазмы в это время.

На рис. 3, *I* показан эффект ускорения плазмы в камере диаметром 5 см при $C = 600$ μф. Жирные участки кривых *I* и *III* означают период движения фронта ударной волны между электродами. Кривая *II* представляет собой результат опыта в тех же условиях, но без внешнего ускоряющего электрода (вместо него оставалось кольцо у основания электродов), когда описанный механизм ускорения плазмы не действует. Показана также сфазированная с кривыми скорости зависимость $I(t)$ для 5 кв (кривая *IV*). Кривая *III* была рассчитана по формуле (6) для определенных из осциллограмм тока значений постоянных: $A = 1{,}97 \cdot 10^5$ а, $a = -0{,}139$, $\omega = 1{,}26 \cdot 10^5$ сек$^{-1}$ и известной величины $b = 3{,}4 \cdot 10^{-9}$ гн/см. Константы m_0 и k, входящие в эту формулу, были определены следующим образом. Непосредственно из уравнения (5) по известной величине скорости для данного момента времени определялась величина $m = m_0 + kx$. Момент времени выбирался так, чтобы плазма двигалась еще между электродами, но ускорение было равно нулю. Этому условию для случая, показанного на рис. 3, удовлетворяла точка $t = 10$ μсек ($\tau = 1{,}26$). Для этой точки ($d^2x/dt^2 = 0$) имеем из (4):

$$k = \frac{bA^2}{2v^2} e^{a\tau} \sin^2 \tau. \qquad (8)$$

Зная k и m, из (3) определяем величину начальной массы m_0. Определенные таким образом константы в рассматриваемом случае равны: $m_0 = 2{,}2 \cdot 10^{-5}$ г, $k = 2{,}84 \cdot 10^{-5}$ г/см. Для сравнения укажем, что в этих условиях (начальное давление 0,18 мм рт. ст.) масса воздуха, приходящаяся на 1 см (порядок ширины пробоя) длины камеры (~m_0), равна $2{,}16 \cdot 10^{-6}$ г. Если считать, что ускоряемая масса возрастает только за счет поступления газа через фронт ударной волны, то $k = 2{,}16 \cdot 10^{-6}$ г/см. Бо́льшая величина экспериментально определенных значений m_0 и k объясняется, по-видимому, значительным поступлением вещества из электродов (9).

В опытах с батареей конденсаторов 2400 μф были получены несколько
льшие скорости при сравнительно большом давлении. Результаты этих
ытов представлены на рис. 4. Здесь следует отметить значительное уско-
ние плазмы при ее движении между ускоряющими электродами наряду
заметным затуханием после выхода из них.

Таблица 1

км/сек	M	p_1, мм рт. ст.	T_2, °K	p_2, атм	ρ_2/ρ_1	$n_э$, см$^{-3}$
I. $C = 600$ μф, $V = 5$ кв, $I = 158$ ка						
А. С ускорением						
32	97,5	0,75	40 000	14	12,4	10^{17}
43	130	0,18	55 000	5,4	~13	~10^{16}
46	140	0,07	50 000	~2	~14	~10^{16}
49	148	0,02	~50 000	~1	~14—15	~10^{15}—10^{16}
(6 кв)	167	0,02	~55 000	~1	~14—15	~10^{15}—10^{16}
Б. Без ускорения						
20	61	0,70	25 000	5	13	$5 \cdot 10^{16}$
21	64	0,18	~25 000	~1	~14,5	~$6 \cdot 10^{15}$
28	85	0,03	~30 000	~1	~14	~10^{14}
II. $C = 2400$ μф, $V = 5$ кв, $I = 560$ ка						
С ускорением						
54	164	0,43	75 000	20	12	$2 \cdot 10^{17}$
82	248	0,19	130 000	19	~13	~10^{16}

В табл. 1 приведены равновесные параметры воздуха за ударной волной
я некоторых типичных экспериментов. D — скорость фронта, ударной
лны на выходе из ускоряющих электродов; M — число Маха, равное
$/a$, где $a = 0{,}33$ км/сек; p — давление; T — температура, ρ — плотность;
декс 1 относится к невозмущенному газу, 2 — к газу за фронтом ударной
лны; $n_э$— концентрация электронов.

Расчет сделан по измеренной скорости ударной волны на выходе из уско-
ющих электродов по данным работы ([10]) для наших условий эксперимента.
ачок ~ показывает, что данная величина оценена с точностью ±50%.
одчеркнем, что вопрос о равновесности параметров газа за ударной
лной в наших условиях еще не является решенным, и данные в табл. 1
иведены лишь для оценки.

4. Таким образом, результаты опытов подтвердили эффективность пред-
женного метода ускорения плазмы. Скорости ударных волн и плазмы
зрастали в 1,5—2 раза по сравнению с полученными в тех же условиях
в ускоряющих коаксиальных электродов и достигали 30—80 км/сек при
чальных давлениях 0,7—0,02 мм рт. ст. воздуха и начальном напря-
ении 5 кв. Следует, однако, отметить, что гидродинамические силы,
к это явствует из опытов без ускоряющих электродов, также играют
ачительную роль.

Применение водорода в качестве ускоряемого газа должно привести
увеличению скоростей движения плазмы как за счет уменьшения
лекулярного веса, так и вследствие уменьшения потерь на ионизацию.

Авторы выражают свою признательность А. С. Предводителеву за
имание к работе и Я. Б. Зельдовичу за ценные указания при подготовке
атьи к печати.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. H. Bostick, Phys. Rev., **104**, 292, 1191 (1956). [2] Л. А. Арцимович, Ю. Лукьянов, И. М. Подгорный, С. А. Чуватин, ЖЭТФ, **33**, 3 (1957). [3] A. Kolb, Phys. Rev., **107**, 345, 1197 (1957). [4] A. Kolb, Phys. Rev., **112**, 291 (1958). [5] Кэш, Сборн. Магнитная гидродинамика, 1958, стр. 98, 105. [6] V. Josephson, Appl. Phys., **29**, 30 (1958). [7] И. С. Шпигель, ЖЭТФ, **36**, 411 (1959). [8] Н. А. Орзунов, Д. В. Орлинский, С. М. Осовец, ЖЭТФ, **36**, 717 (1959). [9] И. Г. Некрашевич, И. А. Бакуто, Инж. физ. журн., № 8, 59 (1959). [10] В. В. Селиванов, И. Я. Шляпинтох, ЖФХ, **32**, 670 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Н. ЛАЗУКИН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ g-ФАКТОРА ИЗ СРАВНЕНИЯ ЧАСТОТ ПАРАМАГНИТНОГО И ЦИКЛОТРОННОГО РЕЗОНАНСОВ ЭЛЕКТРОНОВ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 12 XII 1959)

Электронный парамагнитный резонанс происходит на частоте

$$\nu_p = g\frac{eH}{4\pi m_e c}, \qquad (1)$$

несколько отличающейся от циклотронной частоты свободных электронов в поле той же напряженности:

$$\nu_c = \frac{eH}{2\pi m_e c}. \qquad (2)$$

Разница между обеими частотами пропорциональна отличию g-фактора от 2 (но не от значения $g_s = 2{,}0023$ — фактора спектроскопического расщепления свободного спина).

В экспериментах Гарднера и Перселла [1] циклотронный резонанс свободных электронов наблюдался косвенно — по ослаблению тока пучка, проходящего через резонатор, в котором возбуждались клистроном колебания 3-сантиметрового диапазона. Эксперименты по прямому наблюдению эффекта способом детектирования микроволновой мощности, проходящей через резонатор, насколько нам известно, не описывались. Между тем подобные эксперименты позволяют весьма просто и наглядно наблюдать линию циклотронного резонансного поглощения и изучать зависимость ее формы от ряда факторов. Для этих целей была собрана установка (рис. 1), позволяющая, наряду с изучением формы линии циклотронного резонанса, проводить сравнительное изучение как этого последнего, так и парамагнитного спинового резонанса электронов в одних и тех же условиях.

Основной частью применявшегося устройства является прямоугольный 3-сантиметровый резонатор, работающий на волне типа H_{10}, связанный двумя изогнутыми волноводами с генератором микроволновых колебаний и детекторной секцией. Резонатор с обоих концов закорочен дроссельными поршнями, один из которых подвижный и служит для настройки резонатора на целое число полуволн (от 1 до 4). В неподвижном поршне имеется отверстие диаметром 1 мм для впуска электронного пучка, эмиттируемого танталовым ленточным катодом и ускоряемого напряжением, поданным на две диафрагмы.

Пучок, прошедший резонатор, попадает через отверстие в подвижном поршне в цилиндр Фарадея. Резонатор и электронная пушка установлены на оси соленоида, создающего поле требуемой напряженности. Одна из обмоток соленоида служит для модуляции поля на глубину до нескольких десятков эрстед. Неоднородность поля вдоль оси на участке, занятом резонатором, не превышала 10^{-4}. Для контроля за величиной магнитного поля в процессе наблюдений на резонаторе установлена катушка-пробник протонного флюксметра, содержащая ампулу с глицерином.

Наблюдения подтвердили теоретические соображения о форме и ширине линии циклотронного резонансного поглощения как функции времени

заимодействия электрона с полем излучения, плотности и энергии элек-тронов пучка, соударений с молекулами остаточного газа и мощности икроволновых колебаний в резонаторе. Наиболее узкие линии, такие, ак представленная на рис. 2, получаются при минимальных значениях лотности и энергии пучка и ничтожной мощности микроволнового поля резонаторе (ток пучка $I_0 = 0{,}5$ μа, ускоряющее напряжение $U \sim 5$ в, ощность в резонаторе $W_p \sim 1$ μвт). Поэтому сравнение частот ν_p и ν_c про-дилось на тепловых электронах, полученных бомбардировкой тонкой тан-ловой пластинки, за-ывавшей входное от-рстие резонатора, пуч-м электронов с энерги-в несколько сот вольт и давлении около 10^{-6} мм рт. ст. в атмо-ере водорода. Поме-ив в резонаторе на не-движном поршне вбли-входного отверстия следуемый образец, жно было наблюдать рамагнитный и цикло-онный резонансы в од-х и тех же условиях.

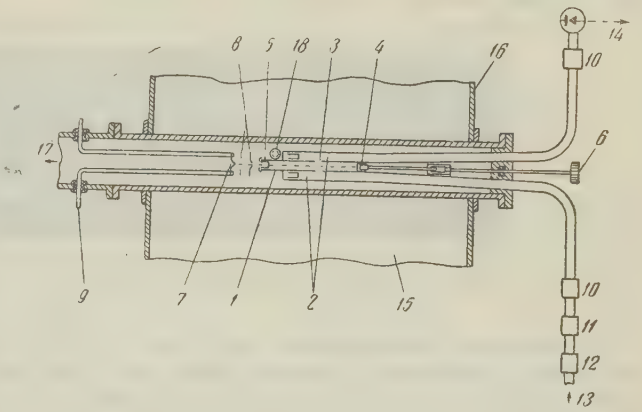


Рис. 1. *1* — объемный резонатор; *2* — подводящие волноводы; *3* — отверстия связи; *4* — подвижный поршень с коллектором; *5* — неподвижный поршень; *6* — ручка настройки резонатора; 7 — катод; *8* — фокусирующие диафрагмы; *9* — вводы для подачи тока накала; *10* — согласователи; *11* — аттенюатор; *12* — ферритовый вентиль; *13* — генератор с волномером; *14* — к регистрирующей системе; *15* — обмотка; *16* — кожух соленоида; *17* — к молекулярному напусу; *18* — датчик протонного флюксметра

Сравнением (1) и (2) этих наблюдений мож-рассчитать g-фактор

$$g = 2\nu_p/\nu_c. \qquad (3)$$

В качестве объекта ля проверки метода был ыбран антрацит, даю-ий достаточно узкую инию парамагнитного резонанса и g-фактор которого много раз изме-ялся ([2]).

Измерения несколько осложняются тем обстоятельством, что оба резо-ансных эффекта требуют для своего наблюдения различного уровня ра-иочастотной мощности,

Так как вероятность электрических дипольных переходов ответствен-ых за циклотронное поглощение, много больше, чем магнитных ([3]), обу-ловливающих парамагнитный резонанс, интенсивность первого много боль-е второго. Поэтому, тогда как циклотронный резонанс дает наиболее одобные для измерений линии при мощности 1÷2 μвт, парамагнитный ре-онанс (в углях он значительно слабее, чем, например, в свободных ра-икалах) становится наблюдаемым на уровне шума при мощности, минимум а 3 порядка большей. В связи с этим методика измерений была следующей.

При некоторой частоте ν_c и минимальной мощности, подводимой к ре-онатору, отмечалось на экране осциллографа положение линии цикло-ронного резонанса Затем пучок выключался, мощность микроволновых олебаний увеличивалась и наблюдалась линия парамагнитного резонанса антраците. Положение этой линии не совпадало с отметкой положения иклотронного резонанса (контроль по сигналу протонного резонанса по-азал, что расстояние между линиями было около 8,3 эрст.). Подстройкой астоты микроволнового генератора линия парамагнитного резонанса уста-авливалась на отметку циклотронного резонанса и измерялась новая ча-тота ν_p. Средние из 15 измерений значения частот оказались равными: = 9372,5 Мгц; $\nu_p = 9395{,}2$ Мгц, что дает значение $g = 2{,}00484$. Ошибка езультата складывается из: средней ошибки совмещений линий парамаг-

нитного и циклотронного резонансов (±0,1 Мгц); систематической ошибки волномера (±0,5 Мгц); ошибки, вносимой различием в величине магнитного поля на оси пучка и в месте расположения парамагнитного образца, и ошибки, вызываемой объемным зарядом пучка, смещающего циклотронную частоту.

Анализ всех этих источников ошибок показал, что основную роль играют первые два; два других вносят пренебрежимо малый вклад в суммарную ошибку результата. Окончательно можно записать $g = 2{,}00484 \pm 0{,}0002$, что весьма близко к известным данным ([2]).

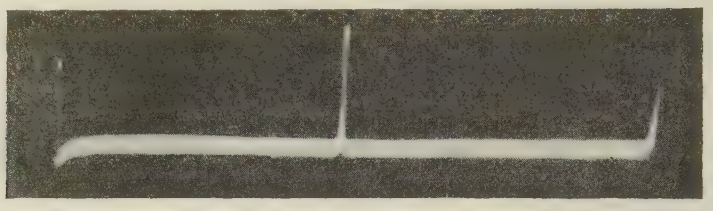


Рис. 2. Сигнал циклотронного резонанса на тепловых электронах

Описанный эксперимент показывает, что, помимо удобного способа изучения особенностей циклотронного резонансного поглощения свободных электронов, предложенный метод позволяет при помощи простых технических средств и более простым путем получать с достаточной точностью значения важных физических величин.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. H. Gardner, E. M. Purcell, Phys. Rev., **76**, 1262 (1949); J. H. Gardner, Phys. Rev., **83**, 996 (1951). [2] С. Н. Гарифьянов, Б. М. Козырев, ЖЭТФ, **31**, 272 (1956); L. Van Gerven, A. Itterbeek, E. De Wolf, J. phys. et radium, **17**, 140 (1956). [3] R. B. Dingl, Proc. Roy. Soc., **A212**, 38 (1952); В. Н. Лазукин, Усп. физ. наук, **59**, 553 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Н. БАШКИРОВ, В. В. КАМЗОЛКИН, М. М. ПОТАРИН и Г. Д. КОЛОВЕРТНОВ

О ПОЛУЧЕНИИ ВЫСШИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ МЕТОДОМ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ

Ранее нами ([1]) была показана возможность синтеза высших алифатических кетонов методом окисления высших вторичных спиртов, полученных в свою очередь прямым окислением парафиновых углеводородов в присутствии борной кислоты ([2]). Была также отмечена ([1]) возможность получения кетонов путем дегидрогенизации указанных выше спиртов.

В литературе имеются указания на получение этим путем низших альдегидов и кетонов. Реакция обычно осуществляется в паровой фазе над катализаторами, в состав которых входят железо, цинк, медь, никель, платина и др. ([3]). Было показано также, что с ростом молекулярного веса спиртов реакция дегидрогенизации идет не совсем гладко и осложняется побочной реакцией дегидратации ([4]). Дегидрогенизация высших спиртов может быть осуществлена также в жидкой фазе над катализатором Ренея ([5])

В настоящей работе излагаются результаты исследования реакции дегидрогенизации высших вторичных спиртов с целью получения соответствующих кетонов на промышленном скелетном никелевом катализаторе.

Дегидрогенизация высших вторичных спиртов в жидкой фазе проводилась в колбе, снабженной мешалкой и холодильником. Обогрев осуществлялся газовой горелкой, температура реакции контролировалась термометром. В случае проведения реакции под вакуумом система присоединялась к вакуумному насосу. Продукт реакции («дегидрогенизат») анализировался по общепринятой методике. Определялись кислотное, эфирное, гидроксильное, карбонильное и йодное числа. Количество загружаемого катализатора во всех опытах составляло 10% от веса спиртов. Дегидрогенизации подвергались спирты, получаемые в промышленности и имеющие d_4^{20} 0,8486; n_D^{20} 1,4496; т. кип. 125—170° (1 мм рт. ст.) (C_{16} — C_{19}); т. заст. +8,0°; кислотное число 1,1; эфирное число 3,4; гидроксильное число 220,0; карбонильное число 20,0; йодное число 10,0; содержание углеводородов 3 вес. %. Рассмотрение кинетических кривых, снятых при проведении реакции на указанном катализаторе (температура 185°, остаточное давление 5 мм рт. ст.) показывает, что реакция дегидрогенизации спиртов в жидкой фазе протекает с большой скоростью и практически заканчивается за 2 часа, обеспечивая степень превращения спиртов до 95 мол.% (см. рис. 1).

В начальный период наблюдается бурное выделение водорода. Одновременно с этим происходит уменьшение йодного числа продукта, что может быть объяснено, по-видимому, протеканием реакции гидрирования непредельных соединений, находящихся в исходных спиртах. В дальнейшем наблюдается некоторое увеличение йодного числа в результате побочной реакции дегидратации спиртов. Хроматографический анализ дегидрогенизата на силикагеле показал, что содержание углеводородов при этом увеличивается с 6 вес. % до 10 вес %.

Содержание кислот и сложных эфиров в продуктах реакции практически не отличается от содержания этих соединений в исходных спиртах.

Далее были проведены опыты по выяснению влияния температуры давления на реакцию дегидрогенизации спиртов.

Приведенные на рис. 2 кривые показывают, что с повышением температуры увеличивается скорость дегидрогенизации спиртов. Проведение реакции при пониженном давлении (остаточное давление 33 мм рт. ст.) благоприятствует протеканию изучаемой реакции.

Полученный при дегидрогенизации высших вторичных спиртов продукт был освобожден от небольших количеств непрореагировавших спиртов методом этерификации последних борной кислотой. Отгонка соединений, не реагирующих с борной кислотой, от образовавшихся борнокислых эфиров, проводилась в вакууме при остаточном давлении 7 мм рт. ст. из колбы Кляйзена. В результате отгонки был получен дистиллат, выкипающий

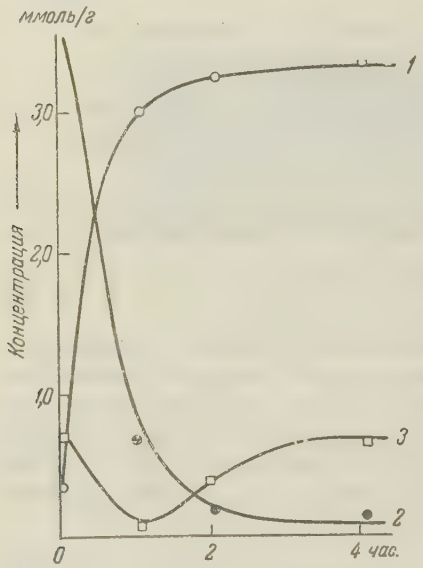


Рис. 1. Кинетика реакции дегидрогенизации вторичных спиртов на скелетном никелевом катализаторе (температура 185°, остаточное давление 33 мм рт. ст.). *1* — кетоны; *2* — спирты; *3* — непредельные соединения

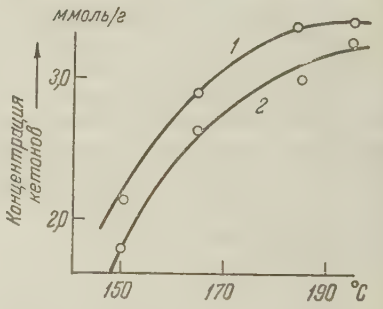


Рис. 2. Влияние температуры и давления на образование кетонов при дегидрогенизации вторичных спиртов на скелетном никелевом катализаторе (продолжительность реакции 2 часа). *1* — остаточное давление 30 мм рт. ст.; *2* — атмосферное давление.

в интервале 115—200° и характеризующийся d_4^{20} 0,8350; n_D^{20} 1,4440; т. заст. +14,5°; карбонильным числом 190,0; йодным числом 4,6. После освобождения его от углеводородов хроматографией на силикагеле была получена фракция высших алифатических кетонов, имеющая d_4^{20} 0,8362; n_D^{20} 1,4446, карбонильное число 202,0. Выход кетонов составляет 85 вес.% от исходных спиртов.

Таким образом, в результате проведенного исследования показана возможность получения с высоким выходом высших алифатических кетонов методом дегидрогенизации высших вторичных спиртов в жидкой фазе на скелетных никелевых катализаторах.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
30.XI.1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Башкиров, М. М. Потарин, В. В. Камзолкин, ДАН, 127, 9 (1959). [2] А. Н. Башкиров, Хим. наука и пром., 1, 273 (1956). [3] С. Беркман, Д. Морреллл, Г. Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, кн. 1 и 2, М.—Л., 1949. [4] Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, Л., 1959. [5] F. Asinger, G. Geiseler, P. Lane, Ber., 90, 485 (1957); R. Paul, Bull. Soc. chim. Fr., (5), 5, 1592 (1938).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ХИМИЯ

Л. И. ЗАХАРКИН

ОБРАЗОВАНИЕ ЛИНЕЙНОГО ДИМЕРА ИЗОПРЕНА НА КОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ($изо$-$C_4H_9)_3Al + TiCl_4$

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 18 XII 1959)

Термическая димеризация изопрена приводит исключительно к циклическим соединениям, как это убедительно было показано И. Н. Назаровым сотр. ([1]), а затем подтверждено американскими исследователями ([2]). Возможность линейной димеризации изопрена обсуждалась неоднократно [3-6]), однако до настоящего времени, по-видимому, ни в одном случае линейные димеры не были выделены в индивидуальном виде и не было определено их строение.

Так, в работе ([5]) указывается, что изопрен в присутствии алюмосиликатного катализатора дает с ничтожным выходом линейный димер, который был выделен авторами в чистом виде (содержал примесь дигидродимера) не образовывал аддукта с малеиновым ангидридом. В работе ([6]) при димеризации изопрена под действием серной и фосфорной кислот была получена смесь димерных продуктов, в которой наличие линейного димера доказывалось выделением после гидрирования смеси над платиновым катализатором при 180° 2,6-диметилоктана. В этой же работе отмечается образование тримерных соединений, однако ничего не говорится об их строении. В последнее время ([7]) было показано, что изопрен под действием комплексного катализатора полимеризуется в цис-1,4-полиизопрен, близкий по свойствам к натуральному каучуку.

В настоящей работе мы нашли, что на этом же катализаторе при изменении условий реакции изопрен образует, главным образом, димерные, тримерные и тетрамерные продукты и лишь в незначительной степени — полимер. Реакция проводилась нами в растворе толуола при температуре 75—85° с катализатором, приготовленным при молярных соотношениях ($изо$-$C_4H_9)_3Al$ к $TiCl_4$, равным 2,25—3,25 к 1. В этих условиях реакция проходит быстро и изопрен практически полностью вступает в реакцию. С понижением температуры реакции или уменьшением соотношения ($изо$-$C_4H_9)_3Al$ к $TiCl_4$ увеличивается количество сополимера. При увеличении соотношения ($изо$-$C_4H_9)_3Al$ к $TiCl_4$ скорость реакции сильно замедляется, или реакция не начинается совсем. Это говорит о том, что реакция действительно катализируется комплексным катализатором. Димерные и тримерные продукты образуются примерно в равных количествах, полимера получается менее 10%.

Так, 136 г (200 мл) тщательно высушенного изопрена прибавлены в течение 2 час. при перемешивании при 75—80° к 100 мл толуола, содержащего катализатор, приготовленный из 5,2 г ($изо$-$C_4H_9)_3Al$ и 1,8 г $TiCl_4$. При разгонке продуктов реакции получено 55 г смеси димеров, 49 г смеси тримеров, 7 г смеси тетрамеров, в остатке 12 г полимера. В настоящей работе нами исследовались, в основном, димерные соединения. При фракционировании на колонке смеси димеров были выделены:

1) «Углеводород Лебедева» — 2,4-диметил-4-этенил-1-циклогексен с т. кип. 48—48,5° при 14 мм, n_D^{20} 1,4646, d_4^{20} 0,8321 (литературные данные ([8]): т. кип. 44° при 9 мм, n_D^{20} 1,4658, d_4^{20} 0,8331).

2) В качестве главного продукта линейный димер изопрена, которому мы, на основании его реакции, придаем строение 2,6-диметилоктатриена-1, 3, 6 $CH_2=C(CH_3)CH=CH-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_3$, с т. кип. 57—58° при 12 мм, n_D^{20} 1,4794; d_4^{20} 0,7966.

Найдено %: C 88,22; 88,10; H 11,80; 11,85
$C_{10}H_{16}$. Вычислено %: C 88,23; H 11,76

3) Незначительное количество, по-видимому, восьмичленных димеров с т. кип. 66—68° при 12 мм, n_D^{20} 1,4880 (литературные данные [1]): т. кип. 83—83,5° при 26 мм, n_D^{20} 1,4885).

Полученный нами линейный димер изопрена отличен от известных природных линейных димеров: мирцена и оцимена. При гидрировании линейного димера под катализатором $Pd/BaSO_4$ при комнатной температуре поглощается 3 моля водорода на 1 моль димера и получается 2,6-диметилоктан с т. кип. 158—159°; n_D^{20} 1,4103; d_4^{20} 0,7289 (литературные данные [9]): т. кип. 158—159,5°, n_D^{20} 1,4100; d_0^{20} 0,7287). При восстановлении димера натрием в спирте образуется дигидросоединение $C_{10}H_{18}$ с т. кип. 162,5—163,5°; n_D^{20} 1,4458; d_4^{20} 0,7795; *MR* найдено 47,4, вычислено 47,45.

Найдено %: C 86,74; 86,76; H 12,91; 12,89
$C_{10}H_{18}$. Вычислено %: C 88,95; H 13,04

Дигидросоединение, по-видимому, является 2,6-диметилоктадиеном-2,6; на воздухе легко окисляется. С малеиновым ангидридом линейный димер энергично реагирует, давая с высоким выходом аддукт с т. кип. 167—168° при 5 мм; n_D^{20} 1,5050.

Найдено %: C 71,83; 71,74; H 7,78; 7,65
$C_{14}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 71,79; H 7,69

При щелочном гидролизе аддукта получена дикарбоновая кислота с т. пл. 137—138° (из ацетонитрила).

Найдено %: C 66,58; 66,45; H 8,00; 8,07
$C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 66,66; H 7,98

При гидрировании полученной дикарбоновой кислоты над $Pd/BaSO_4$ при комнатной температуре поглощается 2 моля водорода на 1 моль кислоты. При озонировании линейного димера с последующей обработкой перекисью водорода были получены муравьиная и уксусная кислоты, что свидетельствует о наличии в димере $CH_3CH=C<$ - и $CH_2=C<$ -группировок. При озонировании аддукта димера с малеиновым ангидридом с последующим восстановлением озонида цинком был получен ацетальдегид. Этот результат говорит о том, что сопряженная система двойных связей в димере находится со стороны метиленовой группы $CH_2=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=C<$. Все полученные данные достаточно убедительно устанавливают строение димера как 2,6-диметилоктатриена-1,3,6.

Предварительное изучение смеси тримерных соединений также показывает, что они состоят как из линейных, так и циклических продуктов, однако строение их еще нами не установлено. Из смеси была, например, выделена фракция с т. кип. 117—118° при 8 мм; n_D^{20} 1,4908; d_4^{20} 0,8454; *MR* найдено 69,86, вычислено 69,60 (для алифатического сесквитериена), *MR* вычислено 67,87 (для моноциклического сесквитериена).

Найдено %: C 88,14; 88,11; H 11,62; 11,58
$C_{15}H_{24}$. Вычислено %: C 88,23; H 11,76

Однако эта фракция не является чистым алифатическим тримером, к как при гидрировании поглощается водорода немного меньше, чем едует из расчета для четырех двойных связей. С малеиновым ангидридом разует аддукт состава $C_{19}H_{26}O_3$ с т. кип. 193—195° при 5 мм; n_D^{20} 1,5121.

Найдено %: C 75,31; 75,29; H 8,50; 8,48
$C_{19}H_{26}O_3$. Вычислено %: C 75,49; H 8,60

При гидрировании аддукта поглощается 3 моля водорода на 1 моль ддукта. Исследование строения тримерных и тетрамерных соединений удет продолжено.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
16 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Н. В. Кузнецов, ЖОХ, **25**, 307 955). [2] J. L. Binder, K. Eberly, G. Smith, Am. Chem Soc Meeting Abstracts, 31, 5 (1957). [3] Л. Остромысленский, ЖРФХО, **47**, 1911 (1915). [4] T. Wagner-Jaurreg, Ann., **488**, 176 (1932). [5] T. Wagner-Jaurreg, T. Lendartz, Ber., **76**, 1161 (1943). [6] V. Komarewsky, C. Shih, J. Am. Chem. Soc., 2, 1562 (1950). [7] H. Adams, R. Stearus et al. Ind. and Eng. Chem., **50**, 1507 958). [8] С. В. Лебедев, ЖРХО, **45**, 1249 (1913). [9] Н. М. Кижнер, ЖРХО, **45**, 785 (1913).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

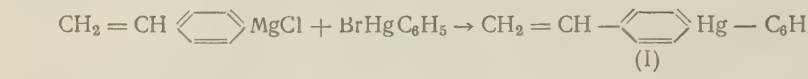
ХИМИЯ

М. М. КОТОН и Т. М. КИСЕЛЕВА

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 20 I 1960)

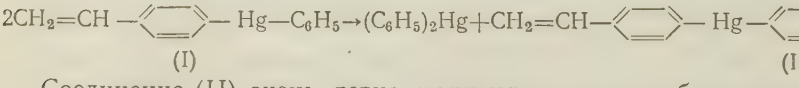
В последнее время внимание исследователей стали привлекать непредельные ртутноорганические соединения. Первыми были синтезированы аллильные ([1]), изопропенильные ([2]) соединения ртути, а также ртутные производные стильбена ([3]), сравнительно недавно получены различные винильные производные ртути ([4-6]) и перфтордивинилртуть ([7]). Вместе с тем отсутствовали сведения о способности этих непредельных ртутноорганических соединений к полимеризации. Из немногих литературных данных ([8,9]) известно о существовании ртутьсодержащих полимеров, стабильных до 250—300°. Нами впервые было синтезировано винильное производное дифенилртути, способное к полимеризации и сополимеризации ([10]). Так, при взаимодействии хлористого паравинилфенилмагния и бромистой фенилртути в растворе тетрагидрофурана получается кристаллическая фенил-*n*-винилфенилртуть (I) по уравнению:



(I)

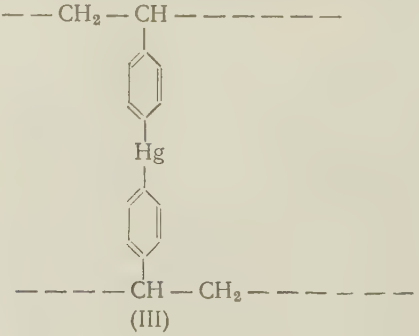
Соединение (I) легко полимеризуется и сополимеризуется без инициаторов или в присутствии азодинитрила изомасляной кислоты. Применение перекиси бензоила, катализаторов катионной полимеризации и комплексных катализаторов исключается (даже при низких температурах), так как они вступают в химические реакции с мономером (I).

В процессе полимеризации (I) происходит диспропорционирование фенил-*n*-винилфенилртути (I) с образованием дифенилртути и нового непредельного ртутноорганического соединения — биспаравинилфенилртути (II), по уравнению:



(I) (II)

Соединение (II) очень легко полимеризуется с образованием нерастворимого и неплавкого сшитого полимера (III), распадающегося при температурах выше 250° с выделением металлической ртути



(III)

Для доказательства правильности высказанного предположения была нтезирована бис-*n*-винилфенилртуть при взаимодействии хлористого винилфенилмагния с бромной ртутью в растворе тетрагидрофурана в виде ристаллического вещества:

Мономер (II) легко полимеризуется с образованием полимера, имеющего же строение (III), что и продукт диспропорционирования фенил-*n*-винилнилртути.

Экспериментальная часть*

Синтез фенил-*n*-винилфенилртути (I) проводился в среде сухого свежерегнанного тетрагидрофурана в токе азота. Из 1,94 г магния, 5,6 г параорстирола в 30 мл тетрагидрофурана и 10,0 г сухой бромистой фенилртути лучали бесцветное вязкое масло, которое становилось твердым при охлаждении до —40°. После трех перекристаллизаций из этилового спирта полуются бесцветные кристаллы с т. пл. 84—86°, растворимые в бензоле, ирте. Выход 2,7 г (25% от теории).

Найдено %: C 43,99; H 3,46; Hg 52,35
$C_{14}H_{12}Hg$. Вычислено %: C 44,15; H 3,16; Hg 52,70

При действии на фенил-*n*-винилфенилртуть спиртового раствора HCl и температуре от 0° до +20° происходит образование стирола, C_6H_5HgCl $HgCl_2$, при понижении температуры до —5° образуется стирол и C_6H_5HgCl.

Синтез бис-*n*-винилфенилртути (II) проводился в тех же условиях как (I). Из хлористого *n*-винилфенилмагния и бромной ртути получали бесетные кристаллы с т. пл. 140—145°, растворимые в спирте, бензоле. Выд 30% от теории.

Найдено %: C 46,85; H 3,81; Hg 48,81; 49,42
$C_{16}H_{14}Hg$. Вычислено %: C 47,22; H 3,44; Hg 49,33

При полимеризации (I) в массе в атмосфере азота в отсутствие инициатов или в растворе ксилола в присутствии как инициатора 0,3% азодинила изомасляной кислоты получается хрупкий, бледно-желтый, прозрачй полимер (III), который нерастворим во всех органических растворилях. Выход полимера 50%. После обработки полимера растворителями раствора выделены белые кристаллы дифенилртути с т. пл. 120—121°. сушенный до постоянного веса полимер (III) анализировался.

Найдено %: C 47,99; H 4,05; 3,99; Hg 48,38
$(C_{16}H_{14}Hg)_n$. Вычислено %: C 47,22; H 3,44; Hg 49,33

При нагревании до 250° полимер темнеет и при дальнейшем нагревании 270—300° разлагается с выделением металлической ртути. При полимезации (II) в тех же условиях, как и (I), образуется прозрачный светлолтый хрупкий неплавкий полимер, по составу и свойствам отвечающий имеру (III), полученному из (I).

(I) и (II) образуют сополимеры со стиролом в виде прозрачных бесцветх нерастворимых масс.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
14 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. Rothstein, R. Soville, J. Chem. Soc., **1952**, 2987. [2] А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Н. В. Новиков, ДАН, **96**, 289 (1954). [3] А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Н. А. Волькенау, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 162. [4] Seyferth, J. Org. chem., **22**, 478 (1957). [5] G. Reynolds, R. Dessy, affe, J. Org. chem., **23**, 1217 (1958). [6] B. Bartocha, F. Stone, Zs. Naturh., **136**, 347 (1958). [7] Р. Н. Стерлин, Ли Вей-ган, И. Л. Кнунянц, Изв. СССР, ОХН, **1959**, 1506. [8] K. Broderson, L. Kunkel, Chem. Ber., **91**, 2698 3). [9] T. Traylor, J. Polym. Sci., **32**, 541 (1959). [10] М. М. Котон, Т. М. селева, Ф. С. Флоринский, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 948.

* При участии И. Л. Архиповой.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ХИМИЯ

М. Я. КРАФТ, Г. М. БОРОДИНА, И. Н. СТРЕЛЬЦОВА и Ю. Т. СТРУЧКОВ

СТРОЕНИЕ МОНОМЕРНЫХ АРСЕНОСОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 12 X 1959)

Все описанные в литературе арсеносоединения могут быть разделены на две группы. Соединения первой группы окрашены, аморфны, не кристаллизуются и не могут быть перегнаны. Некоторые соединения этой группы не растворимы ни в каких растворителях (например, полимеры арсенометана), другие растворяются в подходящих растворителях, образуя более или менее вязкие растворы (например, сальварсан). Строение соединений этой группы, по последним данным ([1]), выражается формулой:

(I) $x-As(R)-\left(-As(R)-\right)_{n-2}-As(R)-x$, $x = HO, J, Cl$;

$R = CH_3$ — полимеры арсенометана;

$R = -C_6H_3(OH)(NH_2)$ — сальварсан.

Величина n в зависимости от условий получения может колебаться в пределах от 7 — 8 до 40 — 50, поэтому некоторые полимерные арсеносоединения образуют сравнительно маловязкие растворы (например, при $n = 8$ $R = -C_6H_3(OH)(NH_2)$. Мол. вес полимера ≈ 1500). В случае, когда x = OH, полимеры, даже в водных растворах, могут подвергаться дегидратации, что приводит к увеличению молекулярного веса и, естественно, вязкости раствора:

$$m\,HO\left(-As(R)-\right)_n OH \rightleftarrows HO\left(-As(R)-\right)_n\left[-O-\left(-As(R)-\right)_n\right]_{m-2}-O-\left(-As(R)-\right)_n OH + \frac{m-2}{2}H_2O$$

Реакция обратима и ею объясняется изменчивая вязкость растворов сальварсана. Мол. вес сальварсана при достаточно большом n может, при соответствующей обработке, достигать величины порядка 1 000 000 ([2]). Полимеры арсенометана, как известно ([3]), нерастворимы и могут получаться только в условиях, когда могут образоваться концевые группы ([4]).

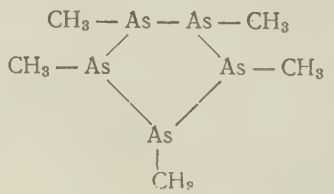
Арсеносоединения второй группы бесцветны, хорошо кристаллизуются (например, арсенобензол, *n*-арсеноанизол и др.), или могут быть перегнаны (арсенометан). В то время как соединения первой группы являются полимерами, соединения второй группы явно имеют характер мономерных соединений. Одно время им, в основном по аналогии с азосоединениями, приписывали строение настоящих «арсеносоединений»:

(II) $R-As=As-R$, $R = CH_3$ — арсенометан ([5]);

$R = C_6H_5$ — арсенобензол ([6]).

Однако тщательное определение молекулярного веса, проведенное В. Штейнкопфом ([7]), привело к установлению для арсенометана циклической структуры:

(III)



ти данные в дальнейшем были подтверждены другими исследователями ([8]). аким образом, строение арсенометана никаких сомнений не возбуждает. ожнее обстоит дело со строением арсенобензола: определение его мол. еса разными исследователями дало непостоянные результаты. Так, напри-ер, А. Михаэлис эбулиоскопически в бензоле нашел 399,8 ([9]), С. Пальмер тех же условиях нашел 402, а криоскопически, в нафталине, 642 ([8]). Пре-изионное определение мол. веса арсенобензола, проведенное Ф. Блайком Смитом ([10]), дало вели-ину 895 и 915. По-види-ому, именно это разно-бразие и привело к то-у, что до настоящего ремени для арсенобен-ола всеми принята труктурная формула II), хотя кажется по ти невероятным, чтобы оединение этого строе-ия было бесцветно. Нам представлялось есьма вероятным, что риведенное выше раз-нообразие результатов, олученных при опреде-лении мол. веса арсено-бензола, следует объяс-нить его лабильностью. Действительно, еще А. Михаэлис ([9]) отметил, что арсенобензол очень легко осмоляется (поли-меризуется), а по нашим наблюдениям эти поли-

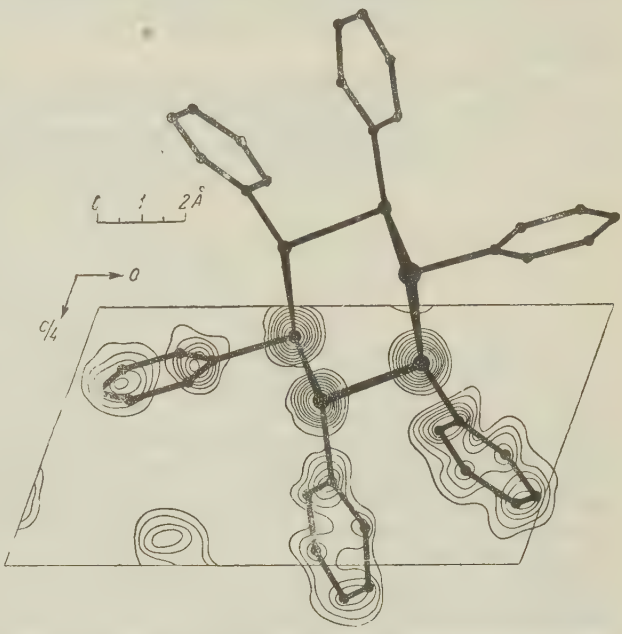


Рис. 1. Проекция электронной плотности арсенобензола на грань *ac*. Контурные линии в относительных единицах

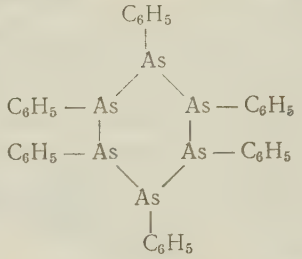
меры (липкая желтая смола) исключительно легко окисляются кисло-родом воздуха до C_6H_5AsO. Поскольку арсенометан полимеризуется руднее, и это легко заметить, так как его полимеры ни в чем не растворимы, определение его мол. веса дает правильные результаты. Продукты же смоления (полимеризации) арсенобензола очень легко растворимы в бен-оле и других растворителях, так же как и продукты окисления полимеров, оэтому эти реакции ускользают от наблюдения и в результате определения ол. веса арсенобензола дают ненадежные данные. Все изложенное привело ас к убеждению, что надежные данные о строении арсенобензола можно олучить только путем рентгеноструктурного анализа. Арсенобензол был олучен нами восстановлением C_6H_5AsO фосфорноватистой кислотой и после ерекристаллизации из толуола был выделен в виде почти бесцвет-ых кристаллов с т. пл. 210—212°, что соответствует литературным дан-ым ([10]).

Кристаллы арсенобензола принадлежат к моноклинной сингонии и редставляют собой тонкие иглы желтоватого цвета. Длинное направление глы ссь *b*; простые формы — пинакоиды {100} и {001}; грани головок не ыражены. Угол моноклинности β по гониометрическим измерениям состав-яет 110°09′ ± 0°12′. Определение периодов идентичности по рентгенограм-ам качания приводит к следующим величинам: $a = 11{,}93 \pm 0{,}05$ Å; $= 6{,}11 \pm 0{,}03$ Å; $c = 23{,}57 \pm 0{,}12$ Å. Отсюда объем ячейки равен $= 1632$ Å^3, что при плотности 1,758 г/см^3 дает 11,3, т. е. 12 остатков $_6H_5 — As=$в ячейке. Систематические погасания указывают на простран-твенную группу $C_{2h}^5 \equiv P2_1/c$, и следовательно в ячейке имеется 3 кристал-ографически неэквивалентных атома As.

Расшифровка структуры проводилась по проекции *ac*, координаты y были установлены геометрическим анализом. Сначала по проекции меж атомной функции найдены x и z координаты атомов As, послужившие для определения знаков F_{hol}. Далее была рассчитана проекция электронной плотности, выявившая общие контуры бензольных ядер. К сожалению из-за крутого наклона их к плоскости проекции на ней разрешены не все атомы углерода: вместо 18 атомов мы имеем 10 максимумов. Второе приближение проекции электронной плотности довело фактор достоверности до значения $R = 14{,}5\%$, что не оставляет сомнения в правильности найденной структуры.

Как показывает проекция электронной плотности (рис. 1), молекула арсенобензола представляет собой циклическую систему из атомов As с каждым из которых связана одна фенильная группа. Число членов цикла 6

(IV)



В кристалле такие циклические молекулы занимают положение в центрах симметрии. Цикл не является плоским, а имеет конфигурацию кресла с валентным углом As — As — As = 93° ± 2°. Внешние валентные углы As — As — C составляют 99 ± 3°. Длины связей: As — As = 2,44 Å C — As = 1,96 Å.

Полученные нами данные показывают, что из всех проведенных ранее определений мол. веса арсенобензола правильными являются только данные Ф. Блайка и Ф. Смита ([10]), все же остальные искажены указанными выше реакциями. Поскольку результаты, полученные Ф. Блайком и Ф. Смитом для арсенобензола, являются правильными, то достойны доверия и их определения молекулярных весов *n*-арсенотолуола и *n*-арсеноанизола. Для этих соединений указанные исследователи нашли величины соответственно 832 и 1080, 1270. Вычислено для соответствующих шестичленных циклов 996 и 1092. Таким образом, следует прийти к выводу, что арсеносоединений строения R — As = As — R вообще не существует. Они в действительности являются или полимерами, строение которых изображено формулами (I) и (II), или циклическими соединениями (III) и (IV). Вся история арсеносоединений лишний раз показывает, сколь рискованно судить о строении соединений по аналогии, ибо именно по аналогии А. Михаэлис приписал арсенобензолу строение C_6H_5 —As=As—C_6H_5 ([6]), а П. Эрлих и А. Бертхейм сальварсану строение 3,3′-диамино-4,4′-диоксиарсенобензола. В обоих случаях авторы имели в своем распоряжении только данные элементарных анализов и аналогию с азосоединениями.

Всесоюзный научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе
Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 6 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Я. Крафт, И. А. Бащук, ДАН, 65, 509 (1949); М. Я. Крафт, Е. Б. Агрячева, ДАН, 100, 279 (1955). [2] М. Я. Крафт, Е. Н. Сытина, ДАН, 116, 89 (1957). [3] V. Auger, C. R., 138, 1706 (1904). [4] М. Я. Крафт, В. В. Катышкина, ДАН, 66, 207 (1949). [5] A. Bertheim, Ber., 47, 273 (1914). [6] A. Michaelis, C. Schulte, Ber., 14, 912 (1881). [7] W. Steinkopf, S. Schmidt, P. Smie, Ber., 59, 1468 (1926). [8] C. S. Palmer, A. B. Scott, J. Am. Chem. Soc., 50, 536 (1928). [9] A. Michaelis, A. Schäfer, Ber., 46, 1742 (1913). [10] F. F. Blicke, F. Smith, J. Am. Chem. Soc., 52, 2946 (1930).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ХИМИЯ

В. Ф. КУЧЕРОВ и Л. Н. ИВАНОВА

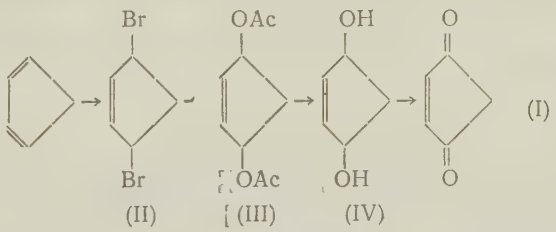
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ЦИКЛОПЕНТЕНДИОН-1,3 В РЕАКЦИЯХ ДНЕВНОГО СИНТЕЗА

(Представлено академиком М. М. Шемякиным 19 XII 1959)

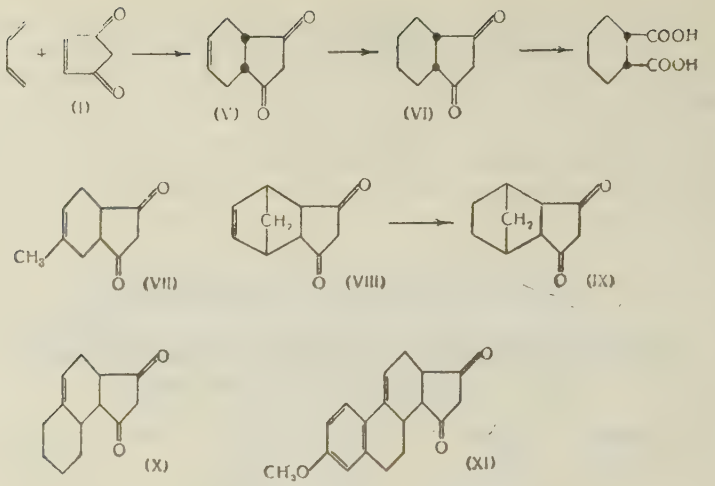
Для синтеза и изучения стереохимии полициклических соединений, том числе и родственных природным, несомненный интерес представляет иклопентендион-1,3 (I), краткое сообщение о получении которого было едавно опубликовано ([1]). Одним из возможных аспектов синтетического спользования этого непредельного циклического β-дикетона является его рименение в качестве диенофила при диеновых конденсациях с различны-и диенами. Будучи карбоциклическим аналогом малеинового ангидрида, от диенофил может быть с успехом использован для построения поли-иклических систем, содержащих пятичленное кольцо с карбонильными руппами в α-положении по отношению к месту сочленения циклов, что резвычайно важно как для синтеза соединений родственных стероидам, ак и для изучения стереохимии гидриндановых систем.

Исходным продуктом для получения циклопентендиона-1,3 (I) является иклопентадиен, способный легко давать дибромид (II), превращения ко-орого в диацетат (III) и затем в смесь изомерных циклопентендиолов (IV) писаны ранее ([2]). Окисление этих диолов в циклопентендион-1,3 осу-ествляется лучше всего хромовым ангидридом в уксусной кислоте, и в аких условиях достаточно чистый (т. пл. 35—36°) дикетон может быть олучен с выходом до 30%.



Циклопентендион-1,3 (I) легко вступает в реакцию диенового синтеза бутадиеном и уже при комнатной температуре с хорошим выходом дает оответствующий цис-аддукт (V), строение и конфигурация которого была оказана окислением отвечающего ему гидриндандиона-1,3 (VI) в известную ис-циклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту. Аналогичным образом идет онденсация дикетона с изопреном с образованием аддукта (VII), а также с циклопентадиеном, приводя к соответствующему аддукту (VIII), ко-орый при гидрировании с Pd-катализатором присоединяет 1 моль водорода, авая отвечающий ему эндометиленгидриндандион-1,3 (IX).

По данным и.-к. спектров, получающиеся аддукты в растворе сполна нолизованы, что соответствует недавно опубликованным результатам ([6]).



Циклопентендион-1,3 (I) легко конденсируется с 1-винил-Δ′-циклогексе ном и 6-метокси-1-винил- $\Delta^{3,4}$-дигидронафталином, образуя с хорошим выходами соответствующие три- и тетрациклические дикетоны (X) и (XI), причем последний обладает чрезвычайно интересной для дальнейшего изучения структурой, родственной стероидным соединениям. Легкость сравнительная простота получения описанных аддуктов сделали их вполне доступными для изучения разнообразных химических превращений, что является предметом нашей дальнейшей работы.

Экспериментальная часть

Окисление циклопентендиола-1,3 (IV). К охлажденному ледяной водой раствору 6,3 г циклопентендиола-1,3 ([2]) (т. кип. 107—108°/0,7 мм, n_D^{20} 1,5025) в 50 мл уксусной кислоты прибавляют в течение 15 мин. раствор 8,4 г хромового ангидрида в 100 мл уксусной кислоты. Растворитель отгоняют, к остатку прибавляют 100 мл 2*N* H_2SO_4, продукт окисления экстрагируют бензолом и после удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получено 1,5 г циклопентендиона-1,3 (I), т. кип. 60°/1 мм, n_D^{20} 1,5045, который сразу закристаллизовывается и имеет т. пл. 35—36° ([1]); выход 26%. По этой же методике с выходом 25% дикетон (I) получается и при окислении чистого цис-циклопентендиола-1,3.

Найдено %: C 61,98; 61,92; H 4,56; 4,62
$C_5H_4O_2$. Вычислено %: C 62,50; H 4,16

Конденсация циклопентендиона-1,3 (I) с бутадиеном. Раствор 2,5 г циклопентендиона-1,3 (I) и 15 г бутадиена в 15 мл бензола в присутствии небольшого количества пирогаллола выдерживают две недели при комнатной температуре. Выделившийся кристаллический осадок отфильтровывают и получают 2,46 г аддукта (V), который после кристаллизации из абс. метанола имеет т. пл. 157,5—158,5°.

Найдено %: C 71,80; 71,87; H 6,63; 6,71
$C_9H_{10}O_2$. Вычислено %: C 71,98; H 6,71

Гидриндандион-1,3 (VI) и его окисление. Раствор 1,62 г (V) в 50 мл спирта гидрируют над Pd-катализатором. После поглощения 1 моля водорода гидрирование прекращается; растворитель отгоняют и получают 1,63 г гидриндандиона-1,3 (VI), который после кристаллизации из абс. метанола имеет т. пл. 86—86,5°.

Найдено %: C 70,73; 71,01; H 8,18; 7,97
$C_9H_{12}O_2$. Вычислено %: C 71,02; H 7,95

С целью окисления к охлажденному раствору 0,45 г гидриндандиона-3 (VI) в 3,5 мл 10% NaOH прибавляют постепенно (за 15 мин.) охлажденный раствор 1 г брома в 17 мл 10% NaOH. Перемешивают при 0° в течение часа, нейтральные продукты экстрагируют эфиром, щелочной раствор насыщают SO_2 и упаривают в вакууме до половины первоначального объема. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывают и тщательно экстрагируют сухим ацетоном. После отгонки ацетона получено 0,1 г цис-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты с. пл. 186,5—187,5°, не давшей депрессии с заведомым образцом ([3]).

Конденсация циклопентендиона-1,3 (I) с изопреном. Раствор 0,48 г циклопентендиона-1,3 (I) и 3,4 г изопрена в 5 мл бензола, в присутствии небольшого количества пирогаллола выдерживают в ампуле при комнатной температуре в течение месяца. Бензол отгоняют в вакууме и из оставшегося масла после обработки эфиром выделяют 0,71 г кристаллического продукта реакции с т. пл. 83—87°, кристаллизация которого из нитрометана дает чистый аддукт (VII) с т. пл. 84,5—85,5°.

Найдено %: C 73,15; 72,89; H 7,49; 7,47
$C_{10}H_{12}O_2$. Вычислено %: C 73,14; H 7,37

Конденсация циклопентендиона-1,3 (I) с циклопентадиеном. К раствору 0,24 г циклопентендиона-1,3 (I) в 3 мл бензола прибавляют 1,2 г свежеперегнанного циклопентадиена и выделившийся кристаллический продукт реакции отфильтровывают. Получено 0,40 г аддукта (VIII), который после кристаллизации из абс. метанола имеет т. пл. 178—178,5°.

Найдено %: C 74,10; 74,36; H 6,22; 6,16
$C_{10}H_{10}O_2$. Вычислено %: C 74,05; H 6,22

0,16 г аддукта (VIII) в растворе 10 мл абс. спирта гидрируют над Pd-катализатором. После поглощения 1 моля водорода гидрирование прекращается; растворитель отгоняют и получают 0,15 г эндометиленгидриндан-1,3-диона-1,3 (IX), который после кристаллизации из абс. метанола имеет т. пл. 166—166,5°.

Найдено %: C 73,46; 73,45; H 7,40; 7,22
$C_{10}H_{12}O_2$. Вычислено %: C 73,14; H 7,37

Конденсация циклопентендиона-1,3 (I) с 1-винил-Δ'-циклогексеном. К раствору 0,48 г циклопентендиона-1,3 (I) в 2,5 мл бензола прибавляют 1,62 г 1-винил-Δ'-циклогексена ([4]) и смесь выдерживают при комнатной температуре в течение недели. Бензол отгоняют, густое темное масло обрабатывают сухим эфиром и получают 0,6 г кристаллического продукта с т. пл. 113—117°. После перекристаллизации из нитрометана чистый аддукт (X) имеет т. пл. 120—121°.

Найдено %: C 76,20; 76,28; H 7,80; 7,75
$C_{13}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 76,44; H 7,90

Конденсация циклопентендиона-1,3 (I) с 6-метокси-1-винил-$\Delta^{3,4}$-дигидронафталином. К раствору 0,48 г циклопентендиона-1,3 (I) в 2,5 мл бензола прибавляют раствор 1 г 6-метокси-1-винил-$\Delta^{3,4}$-дигидронафталина ([5]) в 2,5 мл бензола и смесь оставляют на 5 сутки при комнатной температуре. Получен 1 г кристаллического продукта реакции с т. пл. 205—207° (с разл.). Перекристаллизованный из абс. метанола аддукт (XI) имеет т. пл. 206,5—207,5°.

Найдено %: C 76,49; 76,32; H 6,63; 6,46
$C_{18}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 76,57; H 6,43.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. H. DePuy, E. F. Zaweski, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3923 (1957). [2] N. Owen, P. N. Smith, J. Chem. Soc., **1952**, 4043. [3] O. Diels, K. Alder, A., **460**, 98 (1928). [4] P. A. Robins, J. Walker, J. Chem. Soc., **1952**, 642. [5] A. Robins, J. Walker, J. Chem. Soc., **1956**, 3249; И. Н. Назаров, С. Торгов, Г. П. Верхолетова, ДАН, **112**, 1067 (1957). [6] C. H. DePuy, E. Zaweski, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4920 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ХИМИЯ

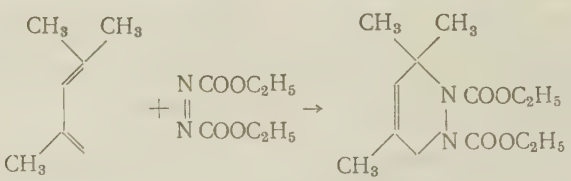
Р. Я. ЛЕВИНА, Ю. С. ШАБАРОВ и М. Г. КУЗЬМИН

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЗОДИКАРБОНОВОГО ЭФИРА С ГЕМ-ДИАЛКИЛБУТАДИЕНАМИ

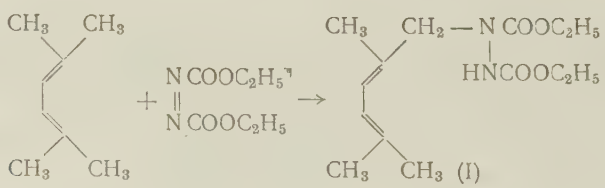
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 14 XII 1959)

Продолжая исследование разложения алкилтетрагидропиридазинов (
мы сделали попытку синтезировать гем-диалкилтетрагидропиридазины и
аддуктов азодикарбонового эфира с гем-диалкилбутадиенами.

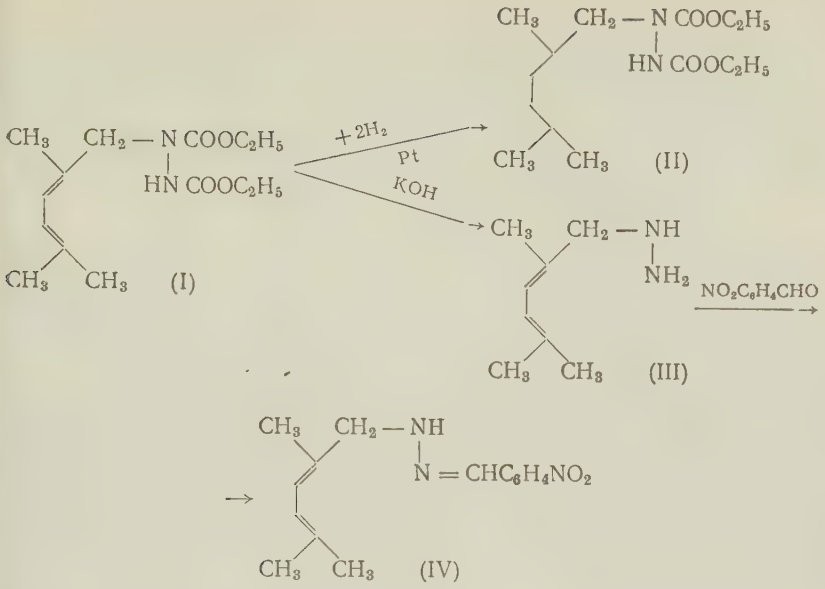
Взаимодействие азодикарбонового эфира с диенами такого строения был
описано Дильсом с сотр. ([2]) и позднее нами ([3]). В качестве гем-диалкилбу
тадиенов использовались 2,4-диметилпентадиен-1,3 ([2,3]), 2-метилгексадиен
2,4 ([3]) и 2,5-диметилгексадиен-2,4 ([3]). Продуктам присоединения припись
валось строение 1,2-дикарбэтокси-Δ^4-тетрагидропиридазинов, т. е. счита
лось, что реакция в этом случае протекает по обычной схеме диенового
синтеза:



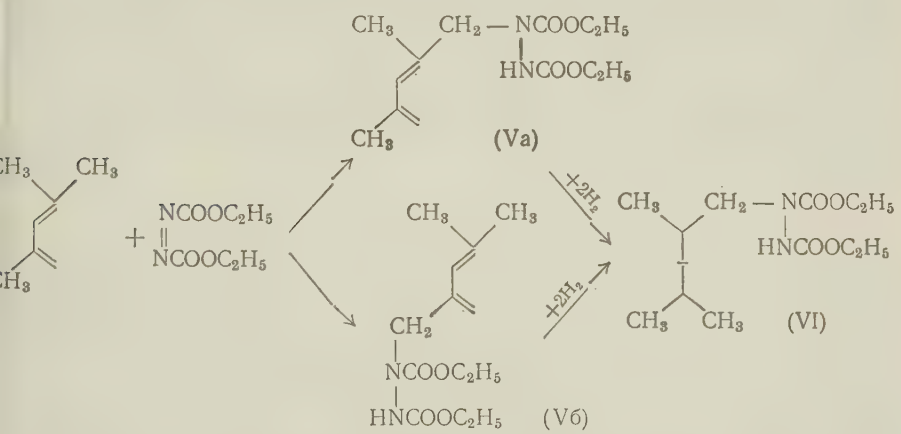
В настоящей работе показано, что аддукты азодикарбонового эфир
с гем-диалкилбутадиенами в действительности имеют не циклическое стро
ние (не являются производными тетрагидропиридазинов), а представляю
собой монозамещенные гидразодикарбоновые эфиры, т. е. взаимодействи
гем-диалкилбутадиенов с азодикарбоновым эфиром протекает не по тип
диенового синтеза, а по типу замещающего присоединения. Так например
2,4-диметилпентадиен с азодикарбоновым эфиром реагирует следующи
образом:



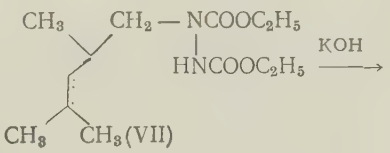
Строение полученного аддукта I установлено на основании изучени
некоторых его превращений. При гидрировании на холоду он присоединяе
2 моля водорода на 1 моль аддукта и, таким образом, содержит две двойны
связи в молекуле. Гидролиз аддукта I приводит не к 3,3,6,6-тетрамети
Δ^4-тетрагидропиридазину (как должно было быть, если бы присоединени
происходило по типу диенового синтеза), а к монозамещенному гидрази
ну III. Наличие NH_2-группы в последнем установлено получением из не
бензилиденового производного IV:

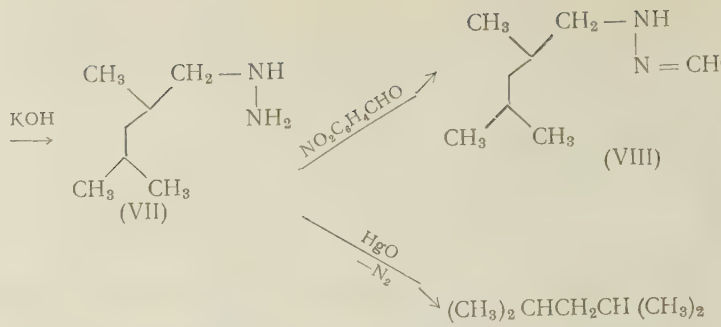


При взаимодействии азодикарбонового эфира с 2,4-диметилпентадиеном-, содержащим два рода метильных групп, могут образоваться два продук- присоединения — Va и Vб (на самом деле, по-видимому, получается смесь их соединений). Однако после гидрирования они оба превращаются в один тот же замещенный гидразодикарбоновый эфир VI:



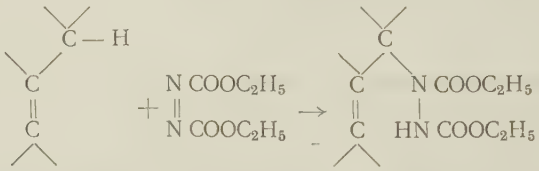
Последний при гидролизе образует монозамещенный гидразин VII, горый дает бензилиденовое производное VIII и, кроме того, при дей- ии окиси ртути выделяет азот и превращается в 2,4-диметилпентан а реакция типична для моноалкилгидразинов ([4])):





Приведенные реакции совершенно определенно указывают на нецикл ческое строение продуктов присоединения гем-диалкилбутадиенов к азоде карбоновому эфиру. Очевидно, что изученные нами диены реагируют с аз дикарбоновым эфиром одной из своих метильных групп.

В литературе описана способность азодикарбонового эфира реагирова по типу замещающего присоединения с моноолефинами ([5-8]). Было пока зано, что реакция происходит по углеродному атому, находящемуся в положении по отношению к двойной связи ([6]):



Также в α-положении происходит и гораздо более подробно изученна замещающее присоединение олефинов к малеиновому ангидриду ([8]). Одна в то время как малеиновый ангидрид реагирует подобным образом лиш при 200—250°, в случае гораздо более активного азодикарбонового эфи реакция происходит уже при 20—50°.

Таким сбразом, в настоящей работе впервые установлено, что 1,1-диа килбутадиены реагируют с азодикарбоновым эфиром не своими двойны связями, а подвижным водородом в α-положении (по типу замещающе присоединения).

Экспериментальная часть

Аддукты гем-диалкилбутадиенов с азодикарбоновым эфиром. К раствору 0,2 моля диена (2,4-диметилпентадиена-1,3 или 2,5-диметилгексадиена-2,4) в 50 мл безводного бензола при бавляют 35 г азодикарбонового эфира (при этом происходит разогревание и оставляют на 5—7 час. при комнатной температуре. Затем бензол отго няют, а остаток перегоняют в вакууме в токе азота. Аддукт 2,4-диметил пентадиена-1,3 (V) по-видимому, смесь двух изомерных гептадиенилгидр азодикарбоновых эфиров): выход 70—75%; т. кип. 172—175°/10 мм; n_D^{20} 1,476 d_4^{20} 1,0637; MR 71,68 для $C_{13}H_{22}O_4N_2F_2$ вычислено * 71,77.

Найдено %: C 57,54; 57,37; H 8,33; 8,15
$C_{13}H_{22}O_4N_2$. Вычислено %: C 57,74; H 8,21

Литературные данные ([2]): т. кип. 136° /0,4—0,5 мм.

Аддукт 2,5-диметилпентадиена-2,4 (I; 2,5-диметилгекса диен-2,4-ил-1-гидразодикарбоновый эфир): т. кип. 185—187°/15 м n_D^{20} 1,4738; d_4^{20} 1,0390; MR_D 76,90 для $C_{14}H_{24}O_4N_2F_2$ вычислено 76,39.

Найдено %: C 59,01; 58,98; H 8,50; 8,37
$C_{14}H_{24}O_4N_2$. Вычислено %: C 59,13; H 8,51

Гидрирование аддуктов. Гидрирование аддуктов произво дят на холоду (в «утке») в абс. спирте (40% раствор) в присутствии плат

* Здесь и далее атомная рефракция азота принималась равной 2,48 ([3]).

ого катализатора. За 8—12 час. поглощается 1,85—1,95 моля водорода 1 моль аддукта. Катализатор отделяют центрифугированием, спирт оняют и остаток перегоняют в вакууме в токе азота.

2,4-Диметилпентил-1-гидразодикарбоновый эфир (VI; из дукта 2,4-диметилпентадиена-1,3): выход 92%; т. кип. 169—170°/10 мм, 1,4530; d_4^{20} 1,0207; MR_D 72,64, для $C_{13}H_{26}O_4N_2$ вычислено 72,70.

Найдено %: C 56,90; 56,82; H 9,50; 9,44
$C_{13}H_{26}O_4N_2$. Вычислено %: C 56,91; H 9,55

2,5-Диметилгексил-1-гидразодикарбоновый эфир (II; из дукта 2,5-диметилгексадиена-2,4): выход 90%; т. кип. 175—176°/8 мм; 1,4570; d_4^{20} 1,0120; MR_D 77,61 для $C_{14}H_{28}O_4N_2$ вычислено 77,32.

Найдено %: C 58,41; 58,45; H 9,50; 9,44
$C_{14}H_{28}O_4N_2$. Вычислено %: C 58,31; H 9,56

Гидролиз гидразодикарбоновых эфиров. Был оведен гидролиз аддукта 2,5-диметилгексадиена с азодикарбоновым иром (I) и гидрированного аддукта 2,4-диметилгептадиена-1,3 (VI).

К раствору 0,1 моля гидразодикарбонового эфира в 50 мл этилового ирта прибавляют раствор 29 г (0,5 моля) едкого кали в 50 мл спирта и гревают смесь 3—4 часа на водяной бане. Выпавший осадок поташа отса-вают и промывают эфиром; от фильтрата отгоняют растворитель, а оста-к перегоняют в вакууме в токе азота.

2,5-Диметилгексадиен-2,4-ил-1-гидразин (III; из аддук-2,5-диметилгексадиена-2,4) —вязкое масло, перегоняющееся с разложе-ем и неустойчивое на воздухе: т. кип. 88—90°/20 мм. *n*-Нитробензилиде-вое производное (IV): т. пл. 303° (из уксусной кислоты)

Найдено %: C 66,00; 65,83; H 7,03; 6,88
$C_{15}H_{19}O_2N_3$. Вычислено %: C 65,91; H 7,01

2,4-Диметилпентил-1-гидразин (VII; из гидрированного аддукта -диметилпентадиена-1,3): т. кип. 84—85°/25 мм; n_D^{20} 1,4550; d_4^{20} 0,8533; R_D 41 40 для $C_7H_{18}N_2$ вычислено 41,68.

Найдено %: C 65,30; 65,36; H 12,60; 12,60; N 21,91; 21,87
$C_7H_{18}N_2$. Вычислено %: C 65,60; H 12,60; N 21,80

n-Нитробензилиденовое производное (VIII): т. пл. 112—113° (из уксус-й кислоты).

Найдено %: C 63,70; 63,65; H 8,01; 7,87
$C_{14}H_{21}O_2N_3$. Вычислено %: C 63,85; H 8,04

Окисление 2,4-диметилпентил-1-гидразина. К раствору г (0,1 моля) 2,4-диметилпентилгидразина в 50 мл эфира при энергичном ремешивании постепенно прибавляют 32,5 г (0,15 моля) желтой окиси ути. При этом наблюдается разогревание и бурное выделение газа 0 л; 98% N_2). После окончания реакции эфирный раствор сливают осадка металлической ртути и избытка окиси ртути, высушивают ористым кальцием, эфир отгоняют с высоким дефлегматором, и пере-кой остатка выделяют образовавшийся 2,4-диметилпентан: выход 72%; кип. 79—80°/752 мм; n_D^{20} 1,3830; d_4^{20} 0,6745. Литературные данные ([9]): кип. 80,7°/760 мм; n_D^{20} 1,3821; d_4^{20} 0,6738.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, М. Г. Кузьмин, ДАН, **127**, 111 (1959). . Diels, J. B. Blom, W. Koll, Lieb. Ann., **443**, 242 (1925). [3] В. Р. Сквар-нко, М. Г. Кузьмин, Р. Я. Левина, Вестн. Московск. унив., химия, № 3, (1957). [4] Г. Мейер, Анализ и определение строения органических соединений, 5, стр. 565. [5] O. Diels, K. Alder, Lieb. Ann., **450**, 237 (1926). [6] N. Rabjohn, Am. Chem. Soc., **70**, 1181 (1948). [7] T. Suzuki, R. Oda, Bull. Inst, Chem. Res. oto Univ., **30**, 48 (1952); Chem. Abstr., **47**, 5357 (1953). [8] K. Alder, F. Pascher, Schmitz, Ber., **76**, 27 (1943). [9] F. S. Fawcett, Ind. and Eng. Chem., **38**, 338 6).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

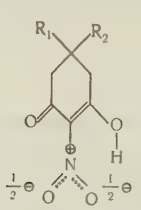
ХИМИ

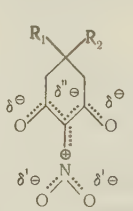
О. НЕЙЛАНД, Я. СТРАДЫНЬ и академик АН ЛатвССР Г. ВАНАГ

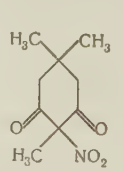
О СТРОЕНИИ НЕКОТОРЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ 2-НИТРОДИКЕТОНОВ-

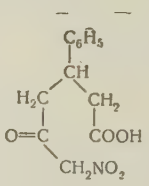
В продолжении начатых нами исследований таутомерии циклическ 2-нитродикетонов-1,3 ([1],[2]) были изучены 2-нитродимедон (I, $R_1 = R_2$ = CH_3), 2-нитро-5-фенилциклогександион-1,3 (2-нитрофендион; I, R_1 = $R_2 = C_6H_5$) и их анионы и некоторые родственные соединения. В хо исследований была выяснена структура этих соединений, а также разли между тремя продуктами нитрования фендиона: соединением с т. пл. 120 121°, получаемым при кристаллизации из бензола, соединением с т. пл. 131 132°, получаемым при осаждении из насыщенных водных растворов солян кислотой ([3]), и соединением с т. пл. 119—120°, получаемым при кристалл зации из водных растворов, но отвечающему по элементарному соста продукту с одной молекулой воды.

И.-к. спектры были сняты для веществ в твердом виде (взвеси в параф новом масле) и в растворах хлороформа; ультрафиолетовые спектры бы сняты для 10^{-4} *M* растворов соединений в H_2O, CH_3OH или $CHCl_3$. Поляр граммы были сняты для 10^{-4} *M* водных растворов вещества в буферн растворах Бриттона — Робинсона на фоне 0,1 *N* KCl. Сводка эксперим тальных данных представлена в табл. 1. Из и.-к. спектров явствует, ч 2-нитродимедон и 2-нитрофендион в хлороформе имеют одинаковую стру туру, а именно форму нитроенола, где гидроксильная группа вступи в прочную внутримолекулярную водородную связь.


(I)


(II)


(III)


(IV)

Из отдельных частот поглощения частоту при ~ 1540 $см^{-1}$ следует пр писать колебаниям нитрогруппы, частоту при ~1570 $см^{-1}$ — колебания C — C-связи, пониженным по сравнению с енольным эфиром димедон а частоту при 1690 $см^{-1}$ — колебаниям карбонильной группы, повыше ным по сравнению с колебаниями нормально сопряженного карбонил Последнее объясняется некоторым изменением кратности связи C = вследствие образования прочного внутримолекулярного цикла, что являе ся причиной уменьшения эффекта сопряжения карбонила и двойной связ

Идентичное строение молекул 2-нитродимедона и 2-нитрофендио в растворах хлороформа подтверждается также сходством соответствующ спектров поглощения в ультрафиолете: оба соединения в интервале 2370 3500 Å имеют полосу поглощения при 2930 (2960) Å, обусловленную хром форной группировкой OH — C = C — NO_2; максимум поглощения гру пировки >C = C — C = O не наблюдается из-за сильного поглощен хлороформа. В случае 2-нитродимедона и.-к. спектр твердого вещест

тно отличается от спектра в растворе хлороформа. Из спектра следует, 2-нитродимедон в твердом виде также существует в виде нитроенола, данном случае превалирует не внутримолекулярное, а межмолекуляр- взаимодействие групп.

Напротив, и.-к. спектры твердого 2-нитрофендиона говорят, во-первых, м, что две модификации с различными температурами плавления (131— ° и 120—121°) имеют одну и ту же структуру, и, во-вторых, что структура

Таблица 1

Соединение	И.-к. поглощение в $см^{-1}$ (в скобках — проценты поглощения)		У.-ф. поглощение в Å (в скобках — значения $\varepsilon \cdot 10^4$)			Уравнение полярографич. волны $E_{1/2}$ в в
	твердое вещество	$CHCl_3$	H_2O	CH_3OH	$CHCl_3$	
тродимедон*	1523 (100); 1625 (94); 1661 (83)	1547 (93); 1564 (95); 1690 (88)	2620 (1,50)*; 3330 (1,31)	—	2960 (0,70)	
итрофендион (т. 131—132°)	1525 (84); 1559 (93); 1682 (88)	1542 (89); 1567 (96); 1689 (88)	—	—	2930 (0,53)	
трофендион (т. 120—121°)	1523 (88); 1556 (97); 1682 (88)	—	2610 (1,46); 3330 (0,34)	—	—	
соль 2-нитродидона (т. пл. 190—92°)	1568 (90); 1625 (68)	—	—	2650 (1,73)	—	—1,16—0,080 pH
соль 2-нитрофенона (т. пл. 197—198°)	1577 (96); 1612 (инфл.)	—	—	2640 (1,69)	—	—0,11—0,066 pH
итро-2-метилдимедон	1560 (98); 1715 (97); 1748 (82)	—	—	—	—	—
Диметилдимедон	1694 (46); 1724 (49)	1702; 1730 (6)				
ловый эфир дидона	1613 (93); 1669 (89)	1605 (90); 1645 (68) (14)	—	2500 (1,92)	—	
итро-3 фенилгексон-5-овая кислота (т. пл. 119—120°)	1560 (100); 1696 (100); 1728 (85)	—	2350 (инфл.)** 3300 (0,39) 2320(0,29) в 1 N 3280(1,16) KOH	—	—	—0,12—0,074 pH*** —0,69—0,03 pH

* Калиевая соль в водном растворе ~ 2610 Å (1,52) и ~ 3400 Å (0,29) (13).
** При стоянии ε быстро убывает (в течение суток до 0,11).
*** При стоянии волна быстро убывает.

изка к состоянию молекулы в растворе $CHCl_3$, т. е. представляет собой троенол с внутримолекулярной водородной связью, хотя в некоторой пени может иметь место также межмолекулярное взаимодействие. Извеное различие между 2-нитрофендионом и 2-нитродимедоном в твердом де, по-видимому, можно объяснить кристаллохимическими факторами, также затруднением межмолекулярного взаимодействия у 2-нитрофенона наличием стерически утяжеляющего фенильного радикала. У обоих следованных соединений в районе 2400—4000 $см^{-1}$, кроме колебаний изи С — Н, ничего не удалось обнаружить; возможно, колебания С — Н О — Н перекрываются.

Совершенно иное строение имеет третья «модификация» 2-нитрофендио- с т. пл. 119—120°, которая первоначально нам представлялась идентичй модификации с т. пл. 120—121°. Однако сильная депрессия температуры авления при смешении, наличие дополнительной молекулы воды в составмолекулы, отсутствие окраски в щелочных растворах, спектроскопичее и полярографические данные убедили нас в том, что образование драта» связано со вскрытием шестичленного цикла и вещество представет собою 6-нитро-3-фенилгексанон-5-овую кислоту (IV). Это доказывает и.-к. спектр, где частота при 1560 $см^{-1}$ соответствует повышенным коле-

баниям нитрогруппы (вследствие влияния соседнего карбонила), часто при 1695 $см^{-1}$ — карбоксильной группе, а частота при 1728 $см^{-1}$ — повышенным вследствие влияния нитрогруппы колебаниями карбонила. Соединение (IV) как α-нитрокетон в водных растворах быстро разлагается в нитрометан и β-фенилглутаровую кислоту, что доказывается у.-ф. спектрами и полярограммами растворов. При хранении раствора максимум 3300 Å быстро убывает и по истечении недели в близком ультрафиолете исчезает какое-либо поглощение. Свежеприготовленные растворы вещества дают полярографическую волну с $E_{1/2}$ — —0,49 в (pH 5), которая быстро убывает за счет появления новой волны с $E_{1/2}$ = —0,84 в (pH 5); последняя может быть приписана нитрометану ([5]). Следовательно, 2-нитрофендион при кипячении в водных растворах сравнительно легко вскрывает цикл с образованием неустойчивой в водных растворах 6-нитро-3-фенилгексанон-5-овой кислоты.

И.-к. спектры твердых аммониевых солей 2-нитродимедона и 2-нитрофендиона говорят о существовании мезомерного аниона (II), где распределение заряда осуществляется между двумя карбонилами и нитрогруппой. Доли зарядов δ, δ′ и δ″, локализованные на отдельных центрах, еще трудно оценимы, но можно полагать, что в данных системах электронная плотность на карбонильных группах сильно уменьшена, о чем свидетельствует гипсохромный сдвиг K-полосы в у.-ф. спектрах по сравнению с незамещенным енолятанионом ([6]) и сдвиг характерных частот енолятаниона (1500–1520 $см^{-1}$) ([7]) в сторону бóльших частот в и.-к. спектрах. В то же время сравнивая сдвиги максимумов и.-к. и у.-ф. спектров поглощения анионов циклогександионов-1,3 и их нитропроизводных, с одной стороны, и индандиона-1,3 ([8]) и 2-нитроиндандиона-1,3 (максимумы у.-ф. поглощения в водных растворах 2270 Å (1,83), 2410 (1,56-инфл.), 3030 (1,16) и 3470 (1,87)) с другой, кажется вероятным, что распределение электронной плотности в мезомерных 2-нитроенолятанионах различно, а именно, в случае анионов 2-нитроциклогександионов-1,3 распределение в большей степени соответствует енолятаниону, а не ацинитроформе, как это имеет место у 2-нитроиндандиона 1,3 ([2]).

Модельным веществом нитродикетоформы был избран 2-нитро-2-метилдимедон (III); здесь частота при 1560 $см^{-1}$ приписывается колебаниям нитрогруппы, частота при 1715 и 1750 $см^{-1}$ — колебаниям карбонильных групп. Сопоставление 2-нитро-2-метилдимедона с 2,2-диметилдимедоном показывает, что частоты карбонильных групп в α-нитрокетонах повышены по сравнению с нормальной частотой карбонила; в свою очередь, частоты нитрогруппы здесь также повышены (от 1540 до 1560 $см^{-1}$). Подобное влияние взаимодействия нитрогруппы с α-карбонилом на и.-к. спектры выявляется также из некоторых литературных данных ([9], [10]).

Сопоставление 2-нитродимедона и 2-нитрофендиона с 2-нитроиндандионом-1,3 ([2]) приводит к выводу, что эти соединения принципиально отличаются по строению. Если два первых в твердом виде представляют собой нитроенолы, то последнее существует в виде нитродикетона или ионизированной нитроновой кислоты. Если анионы солей 2-нитродимедона и 2-нитрофендиона, по-видимому, ближе к строению енолятаниона, то анион 2-нитроиндандиона-1,3 почти полностью соответствует строению аниона ацинитроформы. Потенциометрические измерения показывают, что 2-нитродимедон и 2-нитрофендион в водных растворах являются кислотами с константами диссоциации порядка 10^{-3}, т. е. по силе примерно равны муравьиной кислоте, в то время, как 2-нитроиндандион-1,3 является сильной кислотой, диссоциированной полностью во всех концентрациях.

Известное подтверждение различия в структуре между анионами 2-нитродимедона (2-нитрофендиона) и 2-нитроиндандиона-1,3 дает также их полярографическое поведение, а именно, «нитрогруппа» в двух первых анионах восстанавливается несколько легче, чем «нитрогруппа» в 2-нитроиндандионате, несмотря на сопряжение с ароматическим ядром в молекуле

педнего, обусловливающее значительно более легкую восстановимость бонила в 2-нитроиндандионате по сравнению с 2-нитродимедонатом и итрофендионатом ([11]).

Изложенные выше различия в структуре могут быть объяснены, если сть, что 2-нитродимедон и 2-нитрофендион имеют устойчивый шести-нный цикл, в то время как в молекуле 2-нитроиндандиона-1,3 имеется ее напряженный пятичленный цикл, где эндоциклические двойные зи менее выгодны, чем экзоциклические ([2]). Поэтому, в случае 2-нитро-ндиона-1,3 имеется стремление к образованию формы кетонитроновой лоты, в случае же алициклических шестичленных нитро-β-дикетонов можно образование нитроенола.

У.-ф. спектры сняты А. Гринвалде и М. Тилтинем.

Институт органического синтеза
Академии наук ЛатвССР
Рижский политехнический институт

Поступило
23 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Vanags, J. Eiduss, S. Hillers, Latvijas PSR zinātnu Akademijas vēstis, (25), 21 (1949); ДАН, **79**, 977 (1951). [2] Я. Страдынь, О. Нейланд, Я. Фрей-нис, Г. Ванаг, ДАН, **129**, № 3 (1959). [3] Э. Гудриниеце, Д. Курган, Ванаг, ЖОХ, **27**, 3087 (1957). [4] Л. П. Залукаев, Синтез и реакции α-нитро-онов, Рига, 1958. [5] F. Petru, Coll. Czech. Chem. Comm., **12**, 620 (1947). Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг, Усп. хим., **28**, 436 (1959). [7] О. Я. Нейланд, Ванаг, ДАН, **129**, №2 (1959). [8] Э. Гудриниеце, Г. Ванагидр., ЖОХ, **29**, (1959). [9] M. E. Ungnade, L. W. Sissinger, J. Org. Chem., **24**, 666 (1959). М. М. Шемякин, Д. Н. Шигорин и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 695. Я. Страдынь, Г. Ванаг, Изв. АН ЛатвССР, № 11 (148), 79 (1959). H. C. Brown, J. H. Brewster, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc., **76**, 467 4). [13] T. Severin, Chem. Ber., **92**, 1917 (1959). [14] C.L. Angell, R. L. Werner, tr. J. Chem., **6**, 294 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА, В. Н. ДРОЗД
и Л. А. НИКОНОВА

1-(1′-ГАЛОИДФЕРРОЦЕНИЛ)-БОРНЫЕ КИСЛОТЫ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Как описано нами ранее, ферроценилборную и 1,1′-ферроценилендиборную кислоты (1) можно использовать для синтеза различных производных ферроцена. Через 1,1′-ферроценилендиборную кислоту получены дизамещенные производные ферроцена с одинаковыми заместителями в циклопентадиенильных кольцах. Частичная замена лишь одной $B(OH)_2$-группы на галоид приводит к 1-(1′-галоидферроценил)-борным кислотам — интересному исходному материалу для синтеза некоторых производных ферроцена с разными заместителями в обоих циклопентадиенильных кольцах.

В настоящей работе показано, что при проведении реакции 1,1′-ферроценилендиборной кислоты в смеси бензол — вода с хлорной или бромной медью, взятой в количестве, рассчитанном на одну $B(OH)_2$-группу, образуются 1-(1′-хлорферроценил)- и 1-(1′-бромферроценил)-борные кислоты

$$(HO)_2BC_5H_4FeC_5H_4B(OH)_2 \xrightarrow{CuX_2} XC_5H_4FeC_5H_4B(OH)_2,$$

где X — Cl, Br.

Строение 1-(1′-галоидферроценил)-борных кислот подтверждено получением из них соответствующих галоидферроценов после гидролиза в присутствии солей цинка.

1-(1′-Галоидферроценил)-борные кислоты реагируют подобно арилборным кислотам с солями ртути с образованием соответствующих ртутных соединений ферроцена: хлористой 1-(1′-хлорферроценил)-ртути и бромистой 1-(1′-бромферроценил)-ртути, легко симметризующихся тиосульфатом натрия в ди-1-(1′-хлорферроценил)-ртуть и ди-1,1-(1′-бромферроценил)-ртуть. Действием йода на эти ртутноорганические соединения ферроцена по методу, описанному для хлористой ферроценилртути (2) нами получены ранее неизвестные 1′-хлор-1-йодферроцен и 1′-бром-1-йодферроцен.

При попытке получить гетероаннулярный хлорбромферроцен при действии хлорной меди на 1-(1′-бромферроценил)-борную кислоту выделен 1,1′-дихлорферроцен

$$BrC_5H_4FeC_5H_4B(OH)_2 \xrightarrow{CuCl_2} ClC_5H_4FeC_5H_4Cl.$$

Эта реакция подтверждает ранее найденную нами легкость замены галоида в ядре ферроцена в присутствии солей меди (3).

Экспериментальная часть

1-(1′-Хлорферроценил)-борная кислота. В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещено 3,1 г 1,1′-ферроценилендиборной кислоты, смоченной 7 мл метанола, и добавлено 4,7 г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (избыток 20%) в 75 мл воды и 60 мл бензола. Смесь кипятилась в течение 2,5 час., затем была охлаждена и отфильтрована непрореагировавшая 1,1′-ферроценилендиборная кислота. Бензольный слой отделен, а водный использован для повторной операции с непрореагиро-

шей 1,1′-ферроценилендиборной кислотой с добавлением 70 мл бензола. ем водный слой снова отделен от бензола, насыщен NaCl и экстрагиро- эфиром. Бензольные и эфирные вытяжки соединены, упарены до 50 мл. 1′-Хлорферроценил)-борная кислота экстрагирована 10% раствором H, щелочной раствор дважды промыт эфиром и подкислен 10% H_2SO_4. павший осадок 1-(1′-хлорферроценил)-борной кислоты отфильтрован, мыт водой и высушен над 65% H_2SO_4. Выход 1-(1′-хлорферроценил)- ной кислоты 1,56 г (52% от теории). Кислота достаточно чиста для даль- шей работы. Кристаллизуется из воды или водного спирта; не имеет кой температуры плавления, т. пл. 159—161° (при внесении капилляра заранее нагретый прибор).

Найдено %: C 45,53; 45,40; H 3,72; 3,77; Cl 13,76; 13,49; Fe 20,76; 20,85; B 4,02; 4,04

$C_{10}H_{10}ClFeBO_2$. Вычислено %: C 45,45; H 3,81; Cl 13,42; Fe 21,13; B 4,09

1-(1′-Бромферроценил)-борная кислота. Аналогич- , из 4 г 1,1′-ферроценилендиборной кислоты, 6 мл метанола, 8 г $CuBr_2$ 120 мл воды и 100 мл бензола, получено 2,9 г 1-(1′-бромферроценил)-бор- й кислоты (65% от теории). Вещество перекристаллизовывается из воды и водного спирта. При определении температуры плавления размяг- ется около 130°, снова затвердевает и плавится при 155—157°.

Найдено %: C 38,85; 39,03; H 3,22; 3,37; B 3,50; Br 25,42; Fe 18,05

$C_{10}H_{10}BrFeBO_2$. Вычислено %: C 38,89; H 3,26; B 3,50; Br 25,88; Fe 18,09

Гидролиз 1-(1′-галоидферроценил)-борных кис- о т. К 0,16 г 1-(1′-хлорферроценил)-борной кислоты в 50 мл воды добав- но 0,25 г $ZnCl_2$. При нагревании с водяным паром отогнался хлорферро- н, который экстрагирован эфиром, эфир испарен. Получено 0,10 г хлор- рроцена (79% от теории) с т. пл. 52—54°, после перекристаллизации спирта т. пл. 57—58°; смешанная проба с заведомым хлорферроценом авится без депрессии.

Аналогично, при гидролизе 0,20 г 1-(1′-бромферроценил)-борной кислоты присутствии 0,4 г бромистого цинка в 40 мл воды получено 0,15 г бром- рроцена (88% от теории) с т. пл. 28,5—30,5°, после перекристаллизации метанола т. пл. 32—33°; смешанная проба с заведомым бромферроценом авится без депрессии.

Хлористая 1-(1′-хлорферроценил)-ртуть. К горя- му раствору 0,27 г 1-(1′-хлорферроценил)-борной кислоты в 5 мл спирта 0 мл воды прилит водно-ацетоновый раствор 0,28 г сулемы. Выпал желтый адок. Смесь нагрета еще 5 мин., осадок отфильтрован, промыт водой и сушен в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,41 г (88% от теории) ористой 1-(1′-хлорферроценил)-ртути с т. пл. 141—143°, после перекри- аллизации из ацетона т. пл. 144,5—145°.

Найдено %: C 26,48; 26,55; H 1,78; 1,92; Cl 15,58; 15,49; Hg 43,41; 43,54; Fe 12,33; 12,38

$C_{10}H_8Cl_2HgFe$. Вычислено %: C 26,36; H 1,77; Cl 15,57; Hg 44,04; Fe 12,26

Бромистая 1-(1′-бромферроценил)-ртуть. Аналогич- , из 0,30 г 1-(1′-бромферроценил)-борной кислоты и 0,36 г $HgBr_2$ получе- 0,46 г бромистой 1-(1′-бромферроценил)-ртути (84% от теории) с т. пл.

142,5—145°, после перекристаллизации из ацетона т. пл. 146,5—147°.

Найдено %: C 22,17; 22,15; H 1,41; 1,48; Br 29,20; 29,15; Hg 36,31; 36,37; Fe 10,39; 10,62

$C_{10}H_8Br_2HgFe$. Вычислено %: C 22,06; H 1,48; Br 29,35; Hg 36,84; Fe 10,26

Эти ртутные соединения — желтые кристаллические вещества, раствор римые в ацетоне, бензоле, хлороформе; труднее в эфире и спирте.

Ди-1-(1′-хлорферроценил)-ртуть. Хлористая 1-(1′-хлорферроценил)-ртуть (0,33 г), смоченная ацетоном, в 20 мл 50% раствора тиосульфата натрия встряхивалась в течение нескольких часов; затем ди-1-(1′-хлорферроценил)-ртуть была отфильтрована, промыта водой и высушена над P_2O_5. Выход 0,21 г (95% от теории), с т. пл. 146—147°, после перекристаллизации из смеси ксилола с гексаном (при быстром охлаждении раствора) т. пл. 151—152°.

Найдено %: C 37,57; 37,56; H 2,63; 2,60; Cl 11,06; 11,20; Hg 31,00; 31,03; Fe 17,84; 17,92

$C_{20}H_{16}Cl_2HgFe_2$. Вычислено %: C 37,55; H 2,52; Cl 11,09; Hg 31,38; Fe 17,47

Ди-1-(1′-бромферроценил)-ртуть. Аналогично из 0,35 г бромистой 1-(1′-бромферроценил)-ртути в 20 мл 50% раствора тиосульфата натрия получено 0,245 г (94% от теории) ди-1-(1′-бромферроценил)-ртути с т. пл. 134—135°. После перекристаллизации из нитрометана т. пл. 135—136°.

Найдено %: C 32,93; 33,28; H 2,04; 2,10; Br 21,69; 21,83; Hg 27,23; 27,34; Fe 15,13; 15,45

$C_{20}H_{16}Br_2HgFe_2$. Вычислено %: C 32,97; H 2,24; Br 21,94; Hg 27,54; Fe 15,33

Симметричные 1-(1′-галоидферроценил)-ртутные соединения при нагревании в растворах ксилола или нитрометана частично разлагаются. Так, после нагревания ксилольного раствора ди-1-(1′-бромферроценил)-ртути выделен бромферроцен, поэтому они кристаллизуются с большими потерями.

1′-Хлор-1-йодферроцен. К раствору 1,00 г хлористой 1-(1′-хлорферроценил)-ртути в 10 мл горячего ксилола добавлен горячий раствор 3 г йода в 10 мл ксилола. После охлаждения выпавший черный осадок был отфильтрован, промыт спиртом и встряхнут в делительной воронке с раствором 45 г тиосульфата натрия в 200 мл воды и эфиром. Желтый эфирный раствор профильтрован, эфир испарен; получено 0,49 г 1′-хлор-1-йодферроцена (64% от теории) с т. пл. 38—40°. Насыщенный раствор его в метаноле при 40° охлаждается смесью сухого льда в ацетоне, получаются желтые кристаллы с т. пл. 42—44°.

Найдено %: C 34,63; 34,83; H 2,27; 2,35; Fe 16,28; 16,44; сумма галоидов — 47,19; 47,24

$C_{10}H_8ClJFe$. Вычислено %: C 34,67; H 2,33; Fe 16,12; сумма галоидов — 46,87

1′-Хлор-1-йодферроцен хорошо растворим в органических растворителях.

1′-Бром-1-йодферроцен. Аналогично, из 0,80 г бромистой 1-(1′-бромферроценил)-ртути в 10 мл ксилола и 3 г йода в 10 мл ксилола получено 0,44 г (76% от теории) 1′-бром-1-йодферроцена с т. пл. 25—26°, при охлаждении смесью сухого льда с ацетоном насыщенного метанольного

створа 1′-бром-1-йодферроцена получены желтые кристаллы с т. пл. —30°.

Найдено %: C 30,62; 30,53; H 2,21; 2,22; Fe 13,87; 14,13

$C_{10}H_8BrJFe$. Вычислено %: C 30,73; H 2,06; Fe 14,19

1′-Бром-1-йодферроцен хорошо растворим в органических растворителях.

Действие хлорной меди на 1-(1′-бромферроценил)-борную кислоту. 1,1′-Дихлорферроцен. Смесь 1 г 1-(1′-бромферроценил)-борной кислоты и 1,7 г хлорной меди и 120 мл воды помещена в колбу для перегонки с паром. После отгонки паром 1,1′-дихлорферроцен экстрагирован эфиром, эфир испарен. Получено 0,60 г 1,1′-дихлорферроцена с т. пл. 72—74° после перекристаллизации из спирта т. пл. 75—77°; смешанная проба с заведомым образцом плавится без депрессии; анализ на C и H соответствует дихлорферроцену.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, **126**, № 5, 959). [2] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, ДАН, **100**, № 6 (1955). [3] А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, **129**, № 5 (1959); ДАН, **130**, № 5 (1960).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ХИМИЯ

Р. Д. ОБОЛЕНЦЕВ и А. В. МАШКИНА

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 8 XII 1959)

Имеющиеся в литературе сведения о кинетике реакций гидрообессеривания сераорганических соединений, имеющих важное значение для технологии, ограничиваются данными о тиофене, дибензотиофене и октагидродибензотиофене ([1–4]).

В настоящей работе сообщаются результаты систематического изучения кинетики гидрогенолиза в присутствии алюмокобальтомолибденового катализатора ряда сульфидов и тиофенов. О принятой в нашей лаборатории методике проведения опытов, анализов и кинетической обработки результатов опытов уже сообщалось ([4]). На рис. 1 в качестве примера приведены кривые зависимости глубины превращения от условного времени контакта для 2,4,6,8-тетраметил-5-тианонана. Характер этих кривых является типичным для всех изученных нами сераорганических соединений.

Реакции гидрогенолиза хорошо описывались уравнениями, предложенными в общем виде Фростом и Казеевым. Найденные нами параметры этих уравнений приведены в табл. 1. Из рассмотрения этих параметров следует, что сераорганические соединения по скорости гидрогенолиза могут быть расположены в следующий ряд в порядке возрастания скоростей их гидрогенолиза:

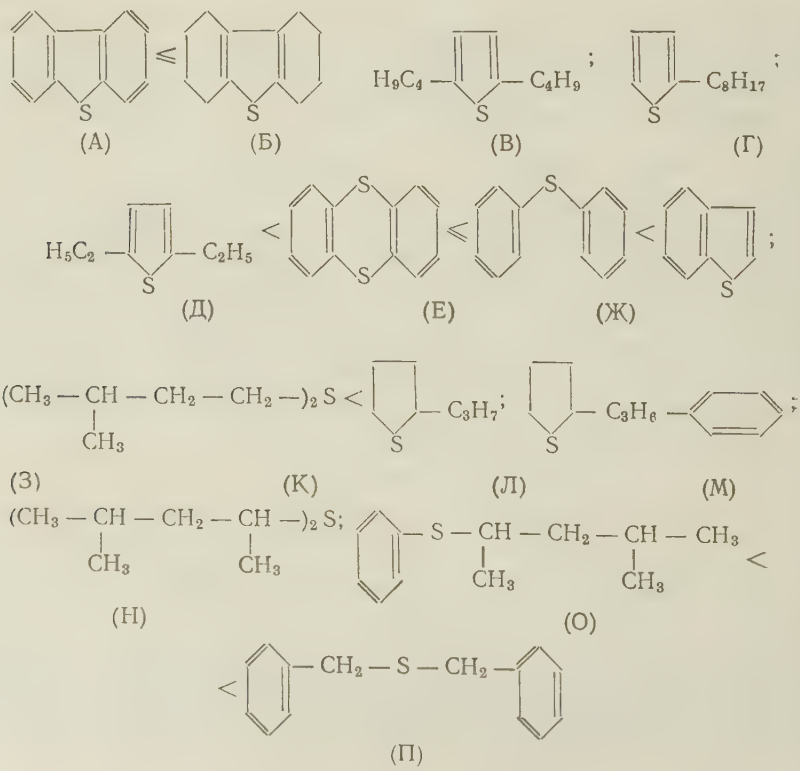
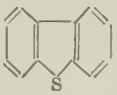
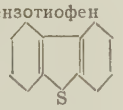
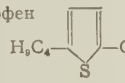
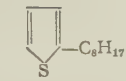
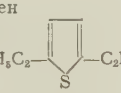
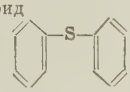
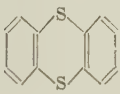
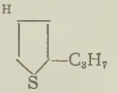
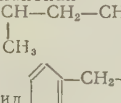
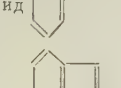
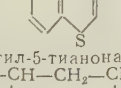
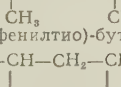
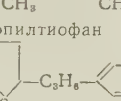
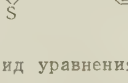


Таблица 1

Параметры уравнений Фроста и Казеева*

Соединение	Т-ра, °С	P_{H_2}, ата	β	α	a	b	D
ибензотиофен 	325	33,3	1,0	0,62	0,31	0,69	76
	375	9,4	1,0	0,32	0,10	0,66	70
	375	19,9	1,0	1,14	0,23	0,65	79
	375	33,5	1,0	1,34	0,44	0,65	91
	375	36,5	1,0	1,05	0,50	0,64	94
	425	33,3	1,0	2,29	0,61	0,62	95
	$E_{каж.}$=10,8 ккал/мол;				E=4,6 ккал/мол		
ктагидродибензотиофен 	325	33,3	1,0	0,94	0,32	0,79	83
	375	9,5	1,1	0,51	0,14	0,71	68
	375	20,0	1,0	1,46	0,28	0,71	78
	375	33,5	1,0	1,77	0,52	0,72	90
	375	37,0	1,0	0,86	0,55	0,71	93
	425	33,3	1,0	2,73	0,71	0,58	95
	$E_{каж.}$=8,9 ккал/мол;				E=4,1 ккал/мол		
5-Дибутилтиофен 	325	33,3	1,0	1,0	0,40	0,65	85
	375	33,3	1,0	1,7	0,53	0,65	90
	425	33,3	1,0	2,5	0,71	0,66	95
	$E_{каж.}$=7,6 ккал/мол;				E=4,8 ккал/мол		
Октилтиофен 	325	33,3	1,0	0,96	0,30	0,70	89
	375	33,3	1,0	1,7	0,46	0,69	92
	425	33,3	1,0	3,0	0,70	0,71	95
	$E_{каж.}$=9,8 ккал/мол;				E=6,9 ккал/мол		
5-Диэтилтиофен 	375	33,3	1,0	1,8	0,58	0,66	90
ифенилсульфид 	325	33,3	1,0	1,62	0,45	0,65	93
	375	15,0	1,0	2,29	0,25	0,66	92
	375	20,0	1,0	3,69	0,38	0,66	93
	375	33,3	1,0	3,25	0,73	0,66	94
	375	38,0	1,0	1,52	0,93	0,66	95
	425	33,3	1,0	4,65	0,95	0,64	95
	$E_{каж.}$=8,6 ккал/мол;				E=5,4 ккал/мол		
иантрен 	325	33,3	1,0	1,22	0,38	0,73	91
	375	33,3	1,0	2,27	0,54	0,73	94
	425	33,3	1,0	3,16	0,69	0,73	96
	$E_{каж.}$=8,3 ккал/мол;				E=4,9 ккал/мол		
-Пропилтиофан 	325	33,3	1,0	2,84	0,58	0,71	96
	375	33,3	1,0	5,23	0,96	0,60	97
	426	33,3	1,0	8,25	1,35	0,49	98
	$E_{каж.}$=8,5 ккал/мол;				E=4,0 ккал/мол		
8-Диметил-5-тианонан $(CH_3—CH—CH_2—CH_2—)_2S$ 	325	33,3	1,0	2,2	0,47	0,79	92
	375	33,3	1,0	4,3	0,78	0,65	94
	425	33,3	1,0	8,0	1,24	0,60	98
	$E_{каж.}$=11,0 ккал/мол;				E=5,8 ккал/мол		
ибензилсульфид 	325	33,3	1,36	4,7	1,32	0,58	92
	375	33,3	1,50	9,4	2,2	0,42	93
	425	33,3	1,50	18,2	2,9	0,37	95
	$E_{каж.}$=11,3 ккал/мол;				E=2,7 ккал/мол		
ианафтен 	375	33,3	1,0	3,8	0,78	0,70	93
4,6,8-Тетраметил-5-тианонан $(CH_3—CH—CH_2—CH—)_2S$ 	375	33,3	1,0	5,81	1,05	0,57	97
3-Диметил-1-(фенилтио)-бутан 	375	33,3	1,0	5,88	1,11	0,58	96
-(1-Фенил)-пропилтиофан 	375	33,3	1,0	5,14	1,01	0,52	96

* Общий вид уравнения Фроста: $v_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta v_0 y$,

де v_0 — средняя скорость подачи исходного соединения в реактор на грамм катализатора в час; y — глубина гидрогенолиза в долях единицы; α и β — параметры.

Общий вид уравнения Казеева: $\ln \frac{D}{D-M} = a\tau^b$,

де τ — условное время контакта в секундах, M — глубина гидрогенолиза в процентах, D — предельное значение M при $\tau \to \infty$; a и b — параметры.

Величины параметра α, пропорциональные константам скорости реакции гидрогенолиза этих соединений при температуре 375° С, представляющей практический интерес, находятся между собой в следующих отношениях:

$$(А, Б, В, Г, Д) : (Е, Ж) : (З, К) : (Л, М, Н, О) : П = 1 : 2 : 3 : 4 : 7.$$

Эта зависимость теоретически обосновывает возможность селективного гидрообессеривания нефтепродуктов на алюмокобальтомолибденовом катализаторе, а также применения этого катализатора для группового анализа сераорганических соединений. Кроме того, она дает количественную характеристику возможности преимущественного распада по связи атома серы с углеродными атомами, что позволяет предусмотреть характер продуктов, образующихся в результате гидрогенолиза.

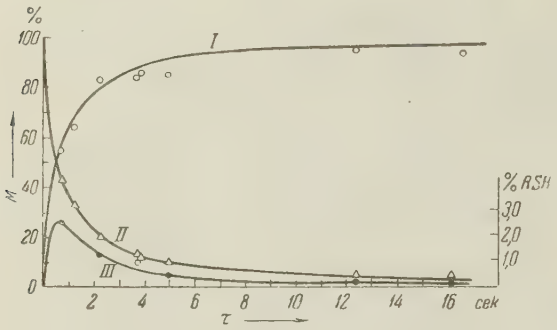


Рис. 1. Кинетика гидрогенолиза 2,4,6,8-тетраметил-5-тианонана при $T = 375°$ $P_{общ} = 40$ ата, $P_{H_2} = 33{,}3$ ата. *I* — сероводородная сера, *II* — сульфидная сера, *III* — меркаптанная сера

Скорость гидрогенолиза смеси сераорганических соединений оказалась подчиняющейся правилу аддитивности, что подтверждается кривыми рис. 2. Это обстоятельство позволяет предусмотреть изменение в составе сераорганических соединений при гидроочистке нефтепродуктов.

Для изучения влияния продуктов реакции на скорость гидрогенолиза нами проводились опыты по гидрогенолизу дибензотиофена, растворенного

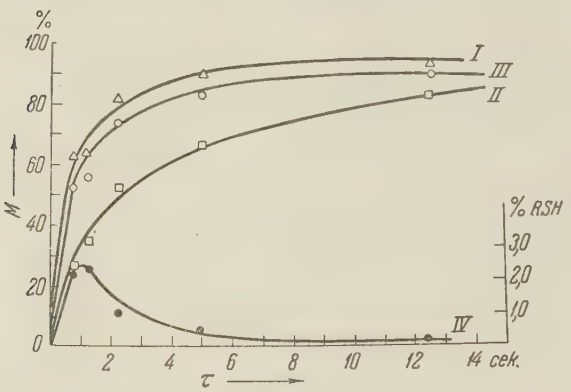


Рис. 2. Кинетика гидрогенолиза смеси α-пропилтиофана (0,51%), α-гексилтиофана (0,46%), 2,4,6,8-тетраметил-5-тианонана (0,46%), 1,3-диметил-1-(фенилтио)-бутана (0,46%) и дибензотиофена (0,81%), растворенных в цетане, при $T = 375°$, $P_{общ} = 40$ ата, $P_{H_2} = 33{,}3$ ата. *I* — рассчитанные кинетические кривые для гидрогенолиза смеси сульфидов; *II* — то же для гидрогенолиза дибензотиофена; *III* — то же для гидрогенолиза смеси сульфидов и дибензотиофена; *IV* — выход меркаптанной серы

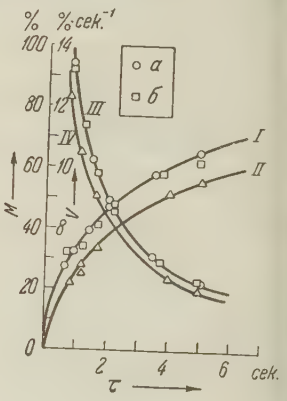


Рис. 3. Рассчитанные зависимости глубины гидрогенолиза *I* — дибензотиофена (*а*); то же с добавкой сероводорода (*б*), *II* — то же с добавкой бифенила, *III* — *IV* — соответствующие *I* и *II* скорости гидрогенолиза

в цетане с добавкой бифенила и сероводорода. Было показано, что предельная глубина и скорость гидрогенолиза резко снижаются при добавке бифенила к исходному раствору дибензотиофена, но практически не зависят от добавки сероводорода (рис. 3). Дибензотиофен и его производные состав-

от значительную массу так называемой «остаточной серы». Поэтому лученные данные представляют интерес для практики нефтепереработ- так как подвергаемые гидроочистке топлива содержат ароматические леводороды в переменных количествах.

Специально поставленными опытами нами было установлено, что в при-ствии алюмокобальтомолибденового катализатора при температурах давлениях, применяемых в промышленности, гидрогенолиз протекает во утридиффузионной области и показано, что при измельчении катализа-ра реакция сдвигается в переходную область (табл. 2). Эти данные в изве-

Таблица 2

Т-ра, °С	Параметр h		Фактор диффузионного торможения f		Константа скорости реакции, мол/г час		Кажущаяся энергия активации, ккал/мол	
	среднее дробление катализатора							
	0,3 см	0,06 см	0,3 см	0,06 см	наблюдаемая	исправленная	наблюдаемая	исправленная
325	1,65	0,33	0,56	0,965	0,62	1,10		
375	2,35	0,47	0,42	0,93	1,34	3,19	10,8	16,6
425	3,60	0,72	0,28	0,86	2,29	8,18		

ной мере теоретически обсновывают целесообразность ведения процесса дроочистки во взвешенном слое. Кроме того, полученные данные могут йти практическое применение при разработке новых рецептур приготов-ния катализаторов для гидроочистки.

Детальный анализ катализатов показал, что основными продуктами дрогенолиза всех изученных нами сераорганических соединений являют-сероводород и соответствующий углеводород. Моноциклические арома-ческие углеводороды, так же как и бифенил ([4]), в изученных нами усло-иях практически не гидрируются.

Эти наблюдения обсновывают возможность применения алюмокобаль-омолибденового катализатора для анализа и идентификации сераоргани-еских соединений, содержащихся в нефтепродуктах, по продуктам их дрогенолиза аналогично тому, как это делается с применением никеля енея.

Отдел химии Башкирского филиала
Академии наук СССР

Поступило
8 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. G. B. Hammar, 3rd. World Petrol. Congr., **4**, 295 (1951). [2] W. R. Wilson, E. Voreck, R. V. Malo, Ind. and Eng. Chem., **49**, 657 (1957). [3] Р. Д. Оболенцев, А. В. Машкина, ДАН, **119**, 1187 (1958). [4] Р. Д. Оболенцев, А. В. Машкина, Сборн. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, **2**, Изд. АН СССР, 1959, стр. 228.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ХИМИ

Ю. А. ОЛЬДЕКОП и Н. А. МАЙЕР

СИНТЕЗ ЭТИЛРТУТНЫХ СОЛЕЙ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 29 X 1959)

Соли этилртути C_2H_5HgX (где X = Cl, PO_4 и др.) используются в качестве ценных фунгисидов. Промышленный способ получения солей этилртути основан на реакции между HgX_2 и диэтилртутью, которая, в свою очередь, получается из низкопроцентной амальгамы натрия и бромистого этила ([1-4]). Кроме того, соединения C_2H_5HgX могут быть синтезированы через магнийорганические соединения ([1]), а также действием тетраэтилсвинца на фосфат ртути ([5]) и др. ([2]).

Наш метод получения солей этилртути основан на декарбоксилировании пропионата ртути под действием перекисей или ультрафиолетового света:

$$C_2H_5COOHgOCOC_2H_5 \xrightarrow[\text{или свет}]{\text{перекись}} C_2H_5HgOCOC_2H_5 + CO_2.$$

Анион пропионата этилртути может быть легко заменен на любой другой анион.

Наибольшие выходы пропионата этилртути (88,8%) были получены нами при реакции пропионата ртути с перекисью пропионила в пропионовой кислоте при 97—98°. Реакция проводилась следующим образом: К нагретому раствору 10,4 г (0,03 моля) пропионата ртути в 100 мл пропионовой кислоты приливался в течение 2 час. раствор 8,75 г (0,06 моля) перекиси пропионила в 40 мл пропионовой кислоты *. После прибавления всей перекиси нагревание и перемешивание продолжалось еще 1,5 часа. По окончании реакции от реакционной массы отгонялась под разрежением пропионовая кислота, остаток растворялся в воде, и действием на раствор хлористого калия получалась хлористая этилртуть. Вес 4,89 г, т. пл. 194°, выход 61,5%. Действием на маточный раствор йодистого калия выделено дополнительно 2,92 г йодистой этилртути; т. пл. 181°, выход 27,3%. Общий выход солей этилртути составил 88,8%.

Необходимая для реакции перекись пропионила может быть получена непосредственно в реакционной массе. К смеси 10,4 г пропионата ртути (0,03 моля), 100 мл пропионовой кислоты и 40 мл пропионового ангидрида прибавлялось при комнатной температуре в течение 20 мин. при перемешивании 10 мл 42% перекиси водорода. Смесь перемешивалась при комнатной температуре еще 25 мин., а затем нагревалась на кипящей водяной бане. Нагревание и перемешивание продолжалось 2 часа, после чего из реакционной массы описанным выше способом было выделено 5,57 г хлористой этилртути (70,0%) и 0,68 г йодистой этилртути (6,35%). Таким образом, общий выход солей этилртути составил 76,3% теоретического.

Декарбоксилирование пропионата ртути идет и под воздействием ультрафиолетового света. 10,4 г пропионата ртути в 150 мл кипящей пропионовой кислоты облучались в течение 80 мин. при помощи ртутно-кварцевой лампы

* Пропионовокислый раствор перекиси пропионила готовился приливанием в течение 1 часа 10 мл 27% перекиси водорода к смеси 52 г пропионового ангидрида и 2 г твердого едкого натра при охлаждении снегом с водой и энергичном перемешивании.

4 в приборе, описанном ранее ([6]). Выделение солей этилртути прово-
ь по описанному выше методу. Получено 7,27 г йодистой этилртути.
д 68,0% теоретического.

ледует отметить, что выходы соединений этилртути при фотохимической
ции сильно зависят от продолжительности облучения, так как при не-
точном облучении не вся соль успевает прореагировать; при более
льном же облучении образовавшийся пропионат этилртути претерпе-
дальнейший распад до металлической ртути. Метод получения солей
ртути из пропионата ртути и перекиси пропионила свободен от этого
статка. Распад пропионата ртути может быть вызван и другими пере-
ми, например перекисью бензоила. Однако это приводит к снижению
да соединений этилртути и к загрязнению их солями фенилртути.

аким образом, декарбоксилирование пропионата окисной ртути удобнее
проводить под воздействием перекиси пропионила (которая может
получена непосредственно в реакционной массе). Этот метод позволяет
чать соли этилртути с высокими выходами.

абота по получению соединений алкилртути продолжается.

нститут физико-органической химии
Академии наук БССР

Поступило
26 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области ме-
органических соединений ртути, М.—Л., 1945. [2] Ф. Уитмор, Органические сое-
ия ртути, Л., 1938. [3] Н. Н. Мельников, М. С. Рокицкая, ЖПХ, **12**,
(1939). [4] Н. Н. Мельников, М. С. Рокицкая, Пром. орг. хим., **7**, 387
). [5] A. D. Ainley, L. A. Elson, W. A. Sexton, J. Chem. Soc., **1946**, 776.
. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, ДАН, **105**, 738 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ХИМИ

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, Г. И. НИКИШИН и Г. В. СОМОВ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ И ОЛЕФИНАМИ

Шмерлинг и Уэст ([1,2]) показали, что ди- и трихлорвинильные группы можно вводить в молекулы парафинов, изопарафинов, алкилбензолов путем конденсации три- или тетрахлорэтилена с перечисленными углеводородами при инициировании реакции перекисью третичного бутила под давлением азота в 50 ат. Основным продуктом реакции три- и тетрахлорэтилена с пропаном являются 1,1-дихлор-3-метилбутен-1 и 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1 соответственно, содержание которых в продуктах реакции составляет 75—80%. Помимо этих хлоролефинов, очевидно, образуются 1,1-дихлорпентен-1 и 1,1,2-трихлорпентен-1. Аналогично протекает реакция с изобутаном, в этом случае обмен водорода на хлорвинильные группы происходит преимущественно у третичного углеродного атома. При реакции толуола с три- и тетрахлорэтиленом образуются только 2,3,3-трихлораллилбензол и 3,3-дихлораллилбензол; при реакции трихлорэтилена с этилбензолом образуется 3,3-дихлор-1-метилаллилбензол, т. е. замещение водорода ди- или трихлорвинильной группой происходит у α-углеродного атома боковой цепи ([2]). Этим авторам, однако, не удалось ввести трихлорвинильную группу в ароматическое ядро. При взаимодействии тетрахлорэтилена с бензолом в описанных выше условиях образовалось лишь небольшое количество гексахлорбутадиена. Выходы продуктов хлорвинилирования составляли 1,3 — 2,5 моля на моль перекиси (18 — 45%) ([2]).

В настоящей работе дается описание нового метода синтеза хлоруглеводородов, содержащих трихлорвинильную группу. Этот метод заключается во взаимодействии углеводородов с тетрахлорэтиленом в пустой кварцевой трубке (проточная система) при 550 — 590°. Реакция протекает по такой вероятной схеме:

$$Cl_2C = CCl_2 \rightarrow Cl_2C = CCl\bullet + Cl\bullet,$$
$$Cl\bullet + RH \rightarrow HCl + R\bullet,$$
$$Cl_2C = CCl\bullet + R\bullet \rightarrow R - CCl = CCl_2.$$

Ранее было установлено, что при взаимодействии тетрахлорэтилена с метиловым спиртом при 570° образуется трихлораллиловый спирт ([3]). Оказалось, что эта реакция имеет более общий характер. При пропускании через трубку смеси бензола и тетрахлорэтилена нам удалось получить трихлорвинилбензол с выходом 14,4% в расчете на исходные вещества и 55% в расчете на израсходованный бензол. Часть бензола при этом превратилась в дифенил $C_6H_6 + Cl_2C = CCl_2 \rightarrow C_6H_5CCl = CCl_2 + C_6H_5 - C_6H_5 + HCl$. Аналогично протекает реакция бензола с трихлорэтиленом, в результате которой образуется дихлорвинилбензол. При взаимодействии тетрахлорэтилена с алкилбензолами — толуолом, этилбензолом, изопропилбензолом, *n*-ксилолом — трихлорвинильная группа вступает только в алкильный радикал, замещения водородного атома бензольного ядра в этих случаях не происходит

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle H\,(CH_3)}{\overset{\displaystyle H\,(CH_3)}{CH}} + Cl_2C = CCl_2 \xrightarrow{550-570} C_6H_5 - \underset{\displaystyle H\,(CH_3)}{\overset{\displaystyle H\,(CH_3)}{C}} - CCl = CCl_2 + HCl.$$

ля продукта реакции тетрахлорэтилена с толуолом был получен и.-к. пектр. Положение обертонов неплоских С—Н-колебаний в области —6 μ соответствует обычно наблюдаемым для монозамещенных бензо-ов (4).

При реакции тетрахлорэтилена с этилбензолом и изопропилбензолом рихлорвинильный радикал замещает водород, очевидно, не только у α-, о и у β-углеродного атома боковой цепи. В табл. 1 приводятся условия

Таблица 1

№№ опытов	Углеводород	Колич. взятых в реакцию компонентов углеводород : тетрахлорэтилен, г-моль	Т-ра, °С	Скорость подачи		Время пребывания в зоне реакции, сек.	Выход, %
				г/час	л/л·мин		
1	C_6H_6	1,9 : 1,9	590	28,5	1,41	42,5	14,4
2	$C_6H_5CH_3$	0,56 : 0,56	570	46,5	3,08	19,5	5,7
3	$C_6H_5CH_3$	0,48 : 0,48	570	29,2	1,94	30,8	7,7
4	$C_6H_5CH_3$	0,49 : 0,49	570	17,9	1,19	50,2	18
5	$C_6H_5CH_3$	1 : 1	550	33,6	1,48	40,7	10
6	$C_6H_5CH_3$	0,5 : 1	550	39,7	1,6	37,5	19,4
7	n-$CH_3C_6H_4CH_3$	0,75 : 0,75	570	26,2	1,67	36	12,5
8	$C_6H_5CH_2CH_3$	0,5 : 0,5	550	28,6	1,77	34	21,2
9	$C_6H_5CH_2CH_3$	1 : 2	550	24,0	1,38	43,5	26,7
10	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	1,5 : 1,5	560	30,8	0,52	115	11,3
11	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	1 : 1	570	26	1,56	38,5	14,6
12	$CH_3—CH=CH_2$	1 : 1	550	26,7	0,63	96,6	11,1
13	$CH_3—CH=CH_2$	2,5 : 0,5	590	32,6	1,28	47	24,5
14	$(CH_3)_2C=CH_2$	1,3 : 1	580	30,9	0,72	83,3	16,2
15	$(CH_3)_2C=CH_2$	1,4 : 0,7	580	22	0,58	103,4	22,8
16	C_6H_6 *	2 : 1	570	26	1,56	38,4	11,5
17	$C_6H_5CH_3$ *	0,5 : 0,5	550	26,3	0,95	63,1	11,9

* Второй компонент — трихлорэтилен.

опытов и выходы продуктов конденсации тетрахлорэтилена и трихлорэти-лена с бензолом, алкилбензолами, пропиленом и изобутиленом. Выходы рассчитывались на количество взятых в реакцию компонентов. В расчете на израсходованные вещества выход трихлорвинилбензола составил 50%, дихлорвинилбензола 20 — 50%, трихлораллилбензола 50 — 80%, продукта конденсации тетрахлорэтилена с этилбензолом 40 — 75%, с изопропилбен-золом 20—45%. При реакции тетрахлорэтилена с толуолом при 570° и эквимолекулярном соотношении компонентов лучшие результаты нам удалось получить в опыте № 4, где скорость пропускания веществ через трубку составляла 1,19 мин$^{-1}$. Увеличение скорости влечет за собой снижение выхода продукта реакции. Выход трихлораллилбензола заметно увеличивается, если в исходной смеси компонентов реакции количество тетрахлорэтилена вдвое превышает количество толуола (опыт № 6). Аналогичная картина наблюдается в опытах конденсации тетрахлорэтилена с этилбензолом. При взаимодействии тетрахлорэтилена с пропиленом и изобутиленом реакция протекает по метильной группе, в результате чего образуются диены с положением кратных связей 1,4:

$$Cl_2C=CCl_2 + CH_3—CH=CH_2 \rightarrow Cl_2C=CCl—CH_2—CH=CH_2 + HCl.$$

Концевое положение двойной связи в углеводородной части молекулы 1,1,2-трихлорпентадиена-1,4 было подтверждено спектром к. р. с., в котором обнаружены частоты 1640 и 3085 см$^{-1}$. Выходы $Cl_2C=CCl—CH_2—CH=CH_2$ в расчете на израсходованный в реакции тетрахлорэтилен составили 45 — 60%, $Cl_2C=CCl—CH_2—C(CH_3)=CH_2$ 55—65%. Попытка получить в аналогичных условиях $Cl_2C=CCl—CH=CH_2$ реакцией $Cl_2C=CCl_2$ с этиленом не увенчалась успехом. Во всех опытах наблюдалось коксо- и сажеобразование в реакционной трубке. После выделения из реакционной массы исходных веществ и продукта конденсации остается твердый или смолообразный остаток. При эквимолекулярном соотношении реагентов, когда количество каждого соответствует 1 г-молю, наибольший

остаток наблюдался в случае реакции тетрахлорэтилена с изопропилбензолом 20—30 г, с этилбензолом 6—15 г, толуолом 3—6 г, пропиленом 4—5 г, изобутиленом 4—5 г. Свойства продуктов конденсации представлены в табл. 2.

Таблица 2

Продукт конденсации	Т-ра кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Найдено,%		Вычислено, %	
				найд.	выч.	C	H	C	H
$C_6H_5CH{=}CCl_2$	89—90/9	1,2531	1,5852	46,29	44,94	55,29 55,20	3,54 3,54	55,53	3,49
$C_6H_5CCl{=}CCl_2$	97—98/7	1,3728	1,5832	50,53	49,77				
$C_6H_5CH_2CH{=}CCl_2$	87—88/5,5	1,2035	1,5500	49,51	49,59				
$C_6H_5CH_2{-}CCl{=}CCl_2$	80—82/2	1,3196	1,5636	54,55	54,42				
n-$CH_3{-}C_6H_4{-}CH_2CCl{=}CCl_2$*	123—124/7	1,2760	1,5571	59,43	59,06	51,08 50,94	3,95 4,07	51,00	3,85
$C_6H_5CH(CH_3)CCl{=}CCl_2$ *	80—82/2	1,2883	1,5611	59,29	59,07	51,50 51,50	3,88 3,80	51,00	3,85
$C_6H_5{-}C(CH_3)_2CCl{=}CCl_2$ *	84—88/2	1,2798	1,5645	63,48	63,73				
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CCl{=}CCl_2$ *	54—55/20	1,2894	1,4952	38,79	38,84	35,32 35,30	3,09 2,96	35,01	2,94
$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CCl{=}CCl_2$ *	167—168	1,2380	1,4957	43,73	43,49	39,08 39,24	3,92 3,99	38,85	3,80

* Получены впервые.

Экспериментальная часть

Все высокотемпературные реакции конденсации проводились в пустой кварцевой трубке, помещенной в каталитическую электропечь. Были использованы две печи — длиной 600 мм, внутренним диаметром 40 мм и длиной 995 мм, внутренним диаметром 35 мм. В короткой печи опыты проводились в трубках диаметром 18,5 мм (опыты №№ 3—5, 7—9, 11, 16, 17) и 22,5 мм (опыты №№ 1, 2, 6), в длинной печи диаметр трубки 26 мм (опыты №№ 10, 12—15). Рабочая часть трубок принималась на 100 мм меньше длины печей. Температура измерялась внутри реакционной трубки, в средней ее части. Объемная скорость паров реагентов вычислялась по формуле $V = \frac{nK}{\tau v}$, где n — число молей веществ, пропущенных через трубку за время τ, v — объем реакционной трубки (в литрах), K — объем паров одного моля веществ при температуре опыта (считая, что при 530—590° исходные и образующиеся вещества подчиняются газовым законам). В трубку подавалась приготовленная смесь компонентов реакции, при реакции тетрахлорэтилена с пропиленом и изобутиленом компоненты подавались в трубку отдельно. По выходе из печи пары конденсировались в воздушном холодильнике, а затем в холодильнике с водяным охлаждением. Реакционные смеси разделялись на компоненты путем перегонки на колонке. В том случае, если исходные вещества имели близкие температуры кипения, их соотношение в отогнанных фракциях определялось по графику зависимости процентного состава смесей от удельного веса или коэффициента преломления. Ниже мы приводим подробное описание нескольких опытов.

Трихлорвинилбензол (опыт № 1). Смесь, состоящая из 149 г (1,9 г-моля) бензола и 315 г (1,9 г-моля) тетрахлорэтилена, пропускалась в течение 16 час. 20 мин. при 590° через трубку диаметром 22,5 мм. В результате получено 416 г реакционной смеси, из которой было выделено 110 г (1,41 г-моля) бензола, 200 г (1,2 г-моля) тетрахлорэтилена, 57 г широкой фракции, состоящей в основном из трихлорвинилбензола с примесью дифенила. Остаток — 38 г— состоял из дифенила, т. пл. 70° (из спирта). Из широкой фракции, выход которой в расчете на исходные вещества составил 14,4%, путем фракционной перегонки и хроматографии на колонке, заполненной силикагелем (100—200 меш), был выделен чистый трихлорвинилбензол.

2,3,3-Трихлораллилбензол (опыт № 4). Смесь, состоящая из 45 г (0,49 г-моля) толуола и 81 г (0,49 г-моля) тетрахлорэтилена, пропускалась в течение 7 час. 4 мин. при температуре 570° через трубку с внутренним диаметром 18,5 мм. В результате было получено 117 г темно-коричневой жидкости. При перегонке из реакционной смеси было выделено 35,4 г (0,38 г-моля) толуола, 55 г (0,33 г-моля) тетрахлорэтилена и 19,5 г 2,3,3-трихлораллилбензола (свойства см. в табл. 2). Выход в расчете на исходные вещества составил 18%, на израсходованный толуол 80%, на израсходованный тетрахлорэтилен 55%. Высококипящий остаток 3 г.

1,1,2-Трихлорпентадиен-1,4 (опыт № 13). Через трубку диаметром 26 мм при 590° за 5 час. 48 мин. было пропущено 83 г (0,5 г-моля) тетрахлорэтилена и 58 л (2,5 г-моля) пропилена. Из 72 г полученной реакционной смеси выделено 44 г (0,265 г-моля) тетрахлорэтилена и 21 г 1,1,2-трихлорпентадиена-1,4. Выход в расчете на взятый в реакцию тетрахлорэтилен 24,5, на израсходованный 52%. Смолистый остаток 3 г.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. Schmerling, J. P. West, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2015 (1949). [2] L. Schmerling, J. P. West, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6216 (1953). [3] Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1134. [4] C. W. Joung, R. B. Duvall, N. Wright, Anal. Chem., **23**, 709 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ХИМИЯ

Т. И. САНТАЛОВА, П. А. КОНСТАНТИНОВ и Я. Л. ГОЛЬДФАРБ

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ДИАМИНОВ РЯДА ТИОФЕНА

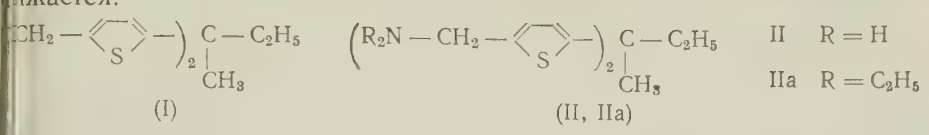
(Представлено академиком А. А. Баландиным 18 XII 1959)

Ранее одним из нас и М. Б. Ибрагимовой было показано, что из третичных аминов и аминоспиртов тиофенового ряда можно действием никеля Ренея получать алифатические амины ([1]) и аминоспирты ([2]) с сравнительно длинной цепью углеродных атомов. Представляло интерес распространить метод восстановительной десульфуризации на дитретичные амины тиофенового ряда, чтобы прийти к высшим алкилендиаминам, которые можно было бы использовать для синтеза соответствующих бис-аммониевых солей с потенциальным курареподобным действием. В известном смысле новым типом таких соединений, по сравнению с декаметонием и ему подобными солями ([3]), явились бы галоидалкилаты диаминов IV, IVa, отличающиеся наличием разветвлений в центре цепи. Насколько нам известно, бис-аммониевые соли такого типа не были описаны и, как нам представляется, доступных путей их синтеза из производных алифатического ряда не имеется. Между тем наличие разветвления определенным образом сказывается на активности некоторых соединений с курареподобным действием ([4]).

Исходным соединением для получения упомянутых оснований нам служил 2,2-бис (2-тиенил)-бутан, легко образующийся при взаимодействии тиофена с метилэтилкетоном ([5]). Хлорметилированием из него было получено бисхлорметилпроизводное (I), которое обычно применялось в «сыром» виде, так как в вакууме оно перегоняется со значительным разложением. Судя, однако, по тому, что при взаимодействии с аминами продукты образуются с выходом порядка 60%, можно полагать, что процесс хлорметилирования протекает вполне удовлетворительно. Действием на соединение I гексаметилентетрамина была получена соответствующая соль и из нее обычным путем — диамин II. Соединение I в довольно мягких условиях реагирует с диэтиламином, пиперидином и морфолином, образуя диамины IIa, III, IIIa, которые с йодистым метилом дают дийодметилаты.

В связи с тем, что гидрогенолиз диалкиламинотиофенов был достигнут действием никеля Ренея ([1]), казалось вероятным, что этот способ позволит прийти к искомым высшим диаминам. Однако в таких условиях получались смеси, перегонявшиеся в широком интервале. Это, возможно, связано со способностью скелетного никеля расщеплять C — N-связь. Мы решили поэтому применить скелетный кобальт, который для получения аминов мог бы оказаться более пригодным, чем скелетный никель, хотя по активности он уступает последнему ([6,7]). Действительно, амины III и IIIa при нагревании в метаноле с большим избытком Co медленно теряют серу; после завершения процесса десульфуризации можно обычным путем выделить диамины IV и IVa. Выход последних в описанных ниже опытах не превышал 30%, но у нас есть основания полагать, что некоторым изменением условий эксперимента он может быть повышен. Из упомянутых

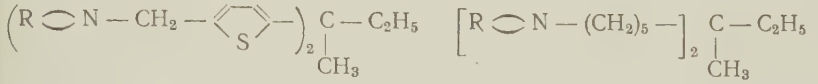
аминов были получены дийодметилаты IV и IVa. Исследование про-ижается.



(I) (II, IIa)

II R = H

IIa R = C_2H_5



(III, IIIa) (IV, IVa)

III, IV R = $-(CH_2)_5-$

IIIa, IVa R = $-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$

Экспериментальная часть

2,2-бис(5-хлорметил-2-тиенил)-бутан (I). Смесь ,3 г свежеперегнанного 2,2-бис(2-тиенил)-бутана, 50 мл лед. уксусной ислоты и 35 г хлорметилового эфира оставлена на 16 час. при 20°, а затем течение 2 час. нагревалась при перемешивании на водяной бане при 40°. осле охлаждения она была дважды промыта ледяной водой, растворена 150 мл бензола, промыта раствором бикарбоната натрия, водой и высу-ена над хлористым кальцием. После отгонки растворителя удается выде-ить перегонкой соединение I с выходом не выше 27%, т. кип. 183—5°/1 мм.

Найдено %: C 52,73; 52,91; H 4,97; 5,20
$C_{14}H_{16}Cl_2S_2$. Вычислено %: C 52,66; H 5,04

2,2-бис(5-аминометил-2-тиенил)-бутан (II). Соль с гексаметилентетрамином, полученная из 12 г перегнанного соединения I и 10,3 г уротропина в 100 мл хлороформа (2 дня стояния при 20°), агревалась 3 часа на водяной бане с 30 г конц. соляной кислоты в 200 мл ганола. Выделившийся при испарении растворителя кристаллический лоргидрат II был обработан 40% раствором NaOH до щелочной реакции. месь была проэкстрагирована эфиром и бензолом, экстракты высушены оташом. После удаления растворителей из экстрактов получено около г соединения II с т. кип. 200—215°/1 мм и 210—225°/3—4 мм. При повтор-ой перегонке получено 5,1 г (49%) соединения II с т. кип. 210—215°/1 мм.

Найдено %: C 60,30; 60,43; H 7,38; 7,32; N 9,93
$C_{14}H_{20}N_2S_2$. Вычислено %: C 59,95; H 7,19; N 9,99

2,2-бис(5-диэтиламинометил-2-тиенил)-бутан IIa). К бензольному раствору соединения I, приготовленного из 3,3 г 2,2-(2-тиенил)-бутана, прибавлен 51 г диэтиламина; после 16 час. тояния при 20° смесь 2 часа нагревалась при 60°. Выпавшие кристаллы лоргидрата диэтиламина отфильтрованы и промыты бензолом. Бензоль-ый раствор амина высушен над BaO. После удаления бензола и избытка иэтиламина остаток перегнан в вакууме (2 мм): фракция 1 до 198°, есколько капель; фракция 2 198—201°, 37 г. Повторная разгонка ракции 2 дала 34,8 г продукта с т. кип. 194—195°/2 мм; выход 60%, читая на исходный 2,2-бис(2-тиенил)-бутан; n_D^{20} 1,5400; d_4^{20} 1,0241; MR_D найдено 120,28; вычислено 119,93.

Найдено %: C 67,21; 67,34; H 9,43; 9,39; S 16,24; 16,24
$C_{22}H_{36}N_2S_2$. Вычислено %: C 67,29; H 9,24; S 16,33

Дихлоргидрат IIa, очищенный осаждением абс. эфиром из метанольно-цетонового раствора, плавится при 155—156° (в запаянном капилляре).

Найдено %: N 6,06; 6,07
$C_{22}H_{38}N_2S_2Cl_2$. Вычислено %: N 6,02

2,2-бис(5-пиперидинометил-2-тиенил)-бутан (
К бензольному раствору I, приготовленному из 22,2 г 2,2-бис(2-
нил)-бутана и 27 г хлорметилового эфира, прибавлено 34,0 г пиперид
смесь оставлена на 16 час. Затем содержимое колбы в течение 2 час. к
тилось с обратным холодильником. Дальнейшая обработка — как в пре
ствующем опыте. При перегонке продукта в вакууме (2 мм) выделены ф
ции: фракция 1 до 235°, 1,1 г; фракция 2 235—237°, 27,3 г. Повторной п
гонкой фракции 2 при 2 мм получено 26,1 г бесцветного вязкого проду
с т. кип. 245—246°; выход 63%, считая на исходный 2,2-бис(2-тиен
бутан; n_D^{20} 1,5653; d_4^{20} 1,0864; MR_D найдено 124,98; вычислено 124

	Найдено %:	C 69,19; 69,42;	H 8,84; 8,92;	S 15,43; 15,32
$C_{24}H_{36}N_2S_2$.	Вычислено %:	C 69,18;	H 8,71;	S 15,39

Дийодметилат * III, очищенный двукратным переосаждением
эфиром из метанольного раствора, плавится при 192,5—193,5°.

	Найдено %:	C 44,45; 44,43;	H 5,94; 5,93;	J 35,22; 35,53
$C_{26}H_{42}J_2N_2S_2$.	Вычислено %:	C 44,57;	H 6,07;	J 36,23

Пикрат III **, перекристаллизованный из смеси ацетона и гепт
(1 : 1), плавится при 185—186°.

	Найдено %:	C 49,66; 49,60;	H 5,00; 4,95;	S 7,10; 7,28
$C_{36}H_{42}N_8O_{14}S_2$.	Вычислено %:	C 49,41;	H 4,83;	S 7,31

2,2-бис(5-морфолинометил-2-тиенил)-бутан (II
получен из 35 г морфолина и бензольного раствора I, приготовл
ного из 22,2 г 2,2-бис(2-тиенил)-бутана. После удаления растворит
диамин расфракционирован в вакууме (2 мм): фракция 1 до 245°, 0,93
фракция 2 245—246°, 28,9 г. При повторной разгонке фракции 2 получ
26,2 г (62%) вязкой жидкости с т. кип. 243—244°/2 мм. При хранении п
дукт кристаллизуется, т. пл. 60—63°. После перекристаллизации из геп
на т. пл. 65—66°.

	Найдено %:	C 62,68; 62,76;	H 7,74; 7,91;	S 15,20; 15,38
$C_{22}H_{32}N_2O_2S_2$.	Вычислено %:	C 62,82;	H 7,67;	S 15,24

Дийодметилат IIIa после двух перекристаллизаций из метанола пл
вится при 195—197° (с разл., в запаянном капилляре).

	Найдено %:	C 40,79; 40,64;	H 5,59; 5,43;	J 35,39; 35,41
$C_{24}H_{38}J_2N_2O_2S_2$.	Вычислено %:	C 40,91;	H 5,44;	J 36,02

Пикрат IIIa, дважды перекристаллизованный из смеси спирта и а
тона, плавится при 198—199°.

	Найдено %:	N 13,05; 13,22
$C_{34}H_{38}N_8O_{16}S_2$.	Вычислено %:	N 12,82

N-окись-2,2-бис(5-морфолинометил-2-тиенил
бутана. Смесь 1,34 г IIIa и 20 мл 25% раствора H_2O_2 пере
шивалась 28 час. при 20°; вода и избыток перекиси водорода отогнаны
водяной бане *** при 14 мм. Остаток в колбе растворен в 50 мл абс. спир
прибавлено 0,5 г двуокиси марганца, и смесь кипятилась в течение 0,5 ч
с обратным холодильником. MnO_2 отфильтрована, к фильтрату прибавле
100 мл бензола, растворители отогнаны. Оставшийся на дне колбы тверд

* Все йодметилаты получались действием избытка йодистого метила на эфирный р
твор основания, за исключением йодметилата IIIa, который был получен кипячением
бытка йодистого метила и диамина в ацетоне.

** Пикраты получались смешением горячих спиртовых растворов пикриновой кисл
и соответствующего диамина.

*** Температура бани не должна превышать 50°.

расплывающийся на воздухе) продукт после трех перекристаллизаций из смеси абс. спирта и бензола плавится при 152—153°.

Найдено %: N 6,00; 6,00
$C_{22}H_{32}N_2O_4S_2$. Вычислено %: N 6,19

1,11-дипиперидино-6-метил-6-этилундекан (IV). Смесь 12 г соединения III, 700 мл метанола и 180 г скелетного кобальта * размешивалась в течение 5 час. при 20°, а затем 40 час. кипятилась с обратным холодильником (до отрицательной пробы на серу). Кобальт отфильтрован и промыт горячим этанолом. После отгонки спирта остаток извлечен эфиром и высушен над BaO. Эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме (4 мм): фракция 1 152—201°, 2,6 г; фракция 2 201—204°, 3,8 г. Повторная перегонка фракции 2 дала 3,6 г бесцветной вязкой жидкости с т. кип. 199—202°/4 мм; выход 34%; n_D^{20} 1,4836; d_4^{20} 0,8991; MR_D найдено 115,94; вычислено 116,51.

Найдено %: N 7,67; 7,77
$C_{24}H_{48}N_2$. Вычислено %: N 7,61

Мол. вес. найден 369, вычислен 364,6.

Дийодметилат IV, т. пл. 179,5—180,5° (из ацетона).

Найдено %: C 47,91; 47,74; H 8,14; 8,29; J 38,49; 38,43
$C_{26}H_{54}J_2N_2$. Вычислено %: C 48,15; H 8,39; J 39,14

Пикрат IV, т. пл. 121,5—122,5° (из спирта).

Найдено %: N 13,90; 13,93
$C_{36}H_{54}N_8O_{14}$. Вычислено %: N 13,67

1,11-диморфолино-6-метил-6-этилундекан (IVa) получен подобно соединению IV из 12 г соединения IIIa в 600 мл метанола действием 255 г скелетного кобальта. Продукт гидрогенолиза разогнан в вакууме (5 мм): фракция 1 до 223°, 2,3 г; фракция 2 223—226°, 3,6 г. Повторная разгонка фракции 2 дала 3,3 г продукта с т. кип. 202—206°/4 мм; выход 31%; n_D^{20} 1,4830; d_4^{20} 0,9487; MR_D найдено 110,56; вычислено 110,97.

Найдено %: C 71,31; 71,60; H 11,99; 11,92
$C_{22}H_{44}N_2O_2$. Вычислено %: C 71,74; H 12,03

Дийодметилат IVa, дважды перекристаллизованный из ацетона, имеет т. пл. 193,5—196,5° (с разл., в запаянном капилляре).

Найдено %: C 44,18; 43,85; H 7,67; 7,61; J 38,44; 38,34
$C_{24}H_{50}J_2N_2O_2$. Вычислено %: C 44,16; H 7,73; J 38,90

Пикрат IVa, т. пл. 135,5—136,5° (из метанола).

Найдено %: N 12,92; 13,14
$C_{34}H_{50}N_8O_{16}$. Вычислено %: N 13,55

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Московский физико-технический институт

Поступило
8 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. Л. Гольдфарб, М. Б. Ибрагимова, ДАН, **106**, 469 (1956). [2] Я. Л. Гольдфарб, М. Б. Ибрагимова, ДАН, **113**, 594 (1957). [3] E. I. Zaimis, Brit. J. Pharmacol., **5**, 424 (1950); W. D. M. Paton, E. I. Zaimis, Brit. J. Pharmacol., **4**, 381 (1949). [4] D. Bovet, Ann. N. Y. Acad. Sci., **54**, 407 (1951). [5] J. W. Schick, D. J. Growley, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1377 (1951). [6] G. M. Badger, N. Kowanko, W. H. F. Sasse, J. Chem. Soc., **1959**, 440. [7] B. V. Aller, J. Appl. Chem., **7**, 130 (1957); **8**, 163 (1958). [8] Синт. орг. препаратов, сборн. 4, 349, М., 1953.

* Скелетный кобальт был получен из 50% сплава кобальта с алюминием по методу, предложенному Адкинсом и Биллика ([8]) для получения никеля Ренея.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ХИМИ

Академик Викт. И. СПИЦЫН, Н. А. АФАНАСЬЕВА, А. К. ПИКАЕВ,
И. Д. КОЛЛИ и П. Я. ГЛАЗУНОВ

РАДИАЦИОННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОНИТРИЛХЛОРИДА

Среди неорганических полимерных соединений, обладающих свойств ми пластичности, наибольший интерес представляет фосфонитрилхлор $(PNCl_2)_n$ ([1-8]). Однако практическому применению этого сравнительно те мостойкого полимера препятствует его довольно легкая гидролизуемост Введение некоторых органических заместителей (например, алкокси-р дикалов) в молекулу фосфонитрилхлорида приводит к значительному ув личению его устойчивости по отношению к гидролизу ([9,10]). Но для пол чения таких производных обычно необходимо длительное нагревание смес реагентов. При этом выходы их, как правило, низки. Например ([9]), *н*-бу тиловый фосфонитрильный эфир $[PN(OC_4H_9)_2]_x$ образуется лишь посл нагревания при 117° в течение 13 час. смеси фосфонитрилхлорида, *н*-бути лового спирта и бутилата натрия или калия *.

В настоящее время воздействие проникающей радиации все более при меняется при синтезе органических соединений ([11]) и получении неорганич ских продуктов ([12]). Нами была исследована возможность синтеза бутило вого фосфонитрильного эфира при облучении потоком электронов высоко энергии смеси тетрамера фосфонитрилхлорида и *н*-бутилового спирта пр комнатной температуре.

Три- и тетрамер фосфонитрилхлорида синтезировались по методике ([13]) Бутиловый спирт предварительно очищался и абсолютировался. Источни ком излучения служил ускоритель электронов на 1,0—1,2 Мэв, состоящи из вертикальной секционированной трубки прямого ускорения и каскадно го вентильно-конденсаторного умножителя напряжения ([14]). Растворы облу чались в стеклянных ячейках с тонкой стеклянной мембраной. Величин мощности дозы контролировалась измерением электронного тока в раство ре, что осуществлялось с помощью молибденового зонда, впаянного в ячей ку. В опытах с *н*-бутиловым спиртом для охлаждения раствора и равномер ного его перемешивания через ячейку пропускался воздух, насыщенны парами *н*-бутанола. Ход реакции контролировался по изменению вязкост раствора с помощью вискозиметра Оствальда, а также определением содер жания хлора в образующихся соединениях. Было установлено, что пр действии потока быстрых электронов на растворы тетрамера фосфонитри хлорида в *н*-бутиловом спирте происходит замещение обоих атомов хлор в молекуле фосфонитрилхлорида на бутокси-радикалы.

Ниже приводится описание одного из типичных опытов по выделени бутилового фосфонитрильного эфира. 80 мл 5% раствора тетрамера фосф нитрилхлорида в абс. *н*-бутиловом спирте облучались в течение 6 час. эле тронами с энергией 0,6 Мэв при силе тока в растворе 3 μа. Величина инт гральной дозы составляла $1{,}5 \cdot 10^{22}$ эв/мл. Во время облучения через ра твор пропускался воздух. В процессе проведения опыта температура н превышала 30°. После облучения *н*-бутанол отгонялся в вакууме при нагр

* Автором ([9]) не приводится величина выхода продукта реакции. Мы воспроизвел описанную им методику. Оказалось, что выход составляет всего 28%.

ии на водяной бане. В остатке была обнаружена вязкая коричневая дкость с неприятным запахом. Ее анализ соответствовал фосфонитрильу эфиру *н*-бутилового спирта:

Найдено %: C 50,10; H 9,04
$[PN(OC_4H_9)_2]_x$. Вычислено %: C 50,26; H 9,42

Выход продукта составил 45%, т. е. почти в два раза выше, чем по мике (9).

Таблица 1

енение вязкости и содержания хлора в 5% растворе тетрамера фосфонитрилхлорида *н*-бутаноле в зависимости от интегральной дозы облучения электронами (0,6 Мэв)

ительть об-ения, ин.	Интегральная доза облучения, эв/мл	Вязкость раствора, сантипуазы	Содержание хлора,* %	Длительность облучения, мин.	Интегральная доза облучения, эв/мл	Вязкость раствора, сантипуазы	Содержание хлора,* %
0	0	3,243	100	10	$8{,}0\cdot10^{20}$	3,274	22,8
2	$1{,}6\cdot10^{20}$	3,126	24,7	12	$9{,}6\cdot10^{20}$	3,232	16,2
4	$3{,}2\cdot10^{20}$	3,329	23,2	14	$1{,}1\cdot10^{21}$	3,357	14,5
6	$4{,}8\cdot10^{20}$	3,417	27,8	20	$1{,}6\cdot10^{21}$	3,362	13,8
8	$6{,}4\cdot10^{20}$	3,550	29,2				

* В необлученном растворе содержание хлора принималось равным 100%.

В табл. 1 даны результаты измерения вязкости облученных 5% раство тетрамера в *н*-бутиловом спирте и определения содержания хлора олученных продуктах. Приведены средние значения 2—4 измерений. ибка при определении вязкости превышала 1%.

На рис. 1 показано характерное менение вязкости 5% бутанольного створа тетрамера в зависимости от тегральной дозы облучения. Можно ключить, что процесс радиолитического взаимодействия фосфонитрилорида с *н*-бутиловым спиртом имеет жный характер. Резкое понижение держания хлора и уменьшение зкости в начальный момент облучения, по-видимому, обусловлены прокванием цепной реакции замещения. и этом растворенное вещество, вероно, подвергается воздействию главм образом атомов водорода, возникающих при радиолизе *н*-бутилового ирта (например, по схеме $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2CH_2CHOH + H$). результате взаимодействия с атомарным водородом происходит разрыв кла тетрамера, образуются радикалы моно- и димера и отщепляются омы хлора в виде HCl

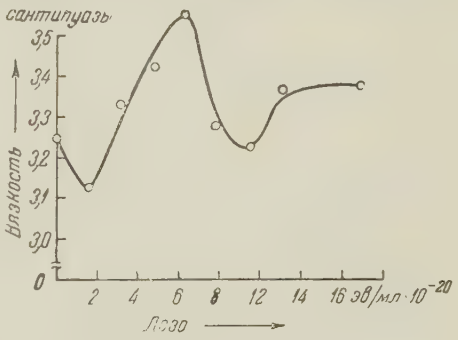


Рис. 1. Изменение вязкости 5% раствора тетрамера фосфонитрилхлорида в *н*-бутиловом спирте в зависимости от интегральной дозы облучения

$$4H + (PNCl_2)_4 \rightarrow 2\,(PNCl)_2 + 4HCl \quad (1)$$

и

$$4H + (PNCl_2)_4 \rightarrow 4PNCl + 4HCl, \quad (1a)$$

$$H + PNCl \rightarrow PN + HCl, \quad (2)$$

$$PNCl + C_4H_9OH \rightarrow PN(OC_4H_9)_2 + HCl, \quad (3)$$

$$PNOC_4H_9 + C_4H_9OH \rightarrow PN(OC_4H_9)_2 + H, \quad (4)$$

$$PN + 2C_4H_9OH \rightarrow PN\,(OC_4H_9)_2 + 2H. \quad (5)$$

Получающиеся по реакциям (4) и (5) атомы водорода вновь реагируют
трамером и т. д.

Однако при дальнейшем облучении, вследствие большой концентр
образующегося хлористого водорода, наряду с циклизацией возмож
обратная реакция между HCl и бутоксипроизводными. Об этом го
результаты анализов на хлор (табл. 1). Поэтому на кривой рис. 1 появ
ся максимум. Второй минимум, по-видимому, обусловлен подавле
обратной реакции. Увеличение вязкости раствора при высоких значе
интегральной дозы облучения объясняется, вероятно, циклизацией
токсизамещенного с последующим образованием полимерных цепео
ных молекул.

Радиационный метод получения бутилового фосфонитрильного э
имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными методами его син
более высокий выход, легкость выделения из реакционной смеси, ни
температура реакции.

Было изучено также влияние ионизирующего излучения на 2% рас
тримера фосфонитрилхлорида в абсолютном диоксане. При облуч
электронами с энергией 0,8 Мэв вязкость диоксанного раствора сна
значительно увеличивалась, затем наблюдалось образование белого хло
видного осадка. К аналогичному результату приводило и длител
стояние (в течение 3 мес.) исходного раствора. После отгонки диокса
вакууме остаток был проанализирован (табл. 2).

Таблица

Анализ соединений, полученных из диоксанового раствора тримера фосфонитрилхло

№ опыта	Концентр. тримера в диоксане, %	Условия опыта		Результаты анализов	
		интегральная доза облучения, эв/мл	продолжительность реакции	C	H
1	3	—	3 мес.	26,71	4,52
2	2	$1{,}6 \cdot 10^{22}$	2 час.	26,82	4,3
Вычислено для $(PNClC_4H_8O_2)_x$				28,48	4,75

Согласно анализам, образующееся в диоксане вещество имеет со
$(PNClC_4H_8O_2)_x$, т. е. является продуктом замещения одного атома хл
фосфонитрилхлорида на молекулу диоксана. Это соединение отлича
значительной устойчивостью к гидролизу: оно не разлагается даже при
пячении со спиртовой щелочью. Строение полученного соединения по
жит дальнейшему изучению.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступил
16 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. N. Stokes, J. Am. Chem. Soc., **17**, 276 (1895); **18**, 629, 780 (1896); **19**, 782 (
[2] P. Reynaud, C. R., **194**, 2054 (1932). [3] O. Schmitz-Du Mont, H.
kens, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **238**, 189 (1938). [4] O. Schmitz-Du M
A. Braschos, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **243**, 113 (1939). [5] K. H. Meyer, W.
mar, G. W. Pankow, Helv. chim. Acta, **19**, 930 (1936). [6] L. W. Daasch, J.
Chem. Soc., **76**, 3403 (1954). [7] C. J. Brown, J. Polym. Sci., **5**, 465 (1950). [8] F.
tat, Angew. Chem., **65**, 173 (1953). [9] D. Lipkin, Pat. USA 2192921, 1940. [10] T. G
schmidt, B. Dischon, J. Polym. Sci., **3**, 481 (1948). [11] Л. В. Абрам
Н. И. Шевардина, К. А. Кочешков, ДАН, **123**, 681 (1958). [12] А. А. Ба
дин, В. И. Спицын, Л. И. Барсова, В. И. Дуженков, ЖФХ, **33**, 736 (
[13] R. Schenk, G. Römer, Ber., **57**, 1343 (1924). [14] П. Я. Глазунов, Г. Б.
зиевский, Сборн. «Действие ионизирующих излучений на неорганические и ор
ческие системы», Изд. АН СССР, 1958, стр. 395.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ХИМИЯ

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и В. И. ГОРШКОВ

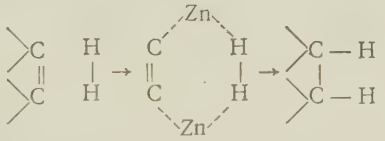
КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ ЦИНКОМ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 2 X 1959)

В настоящее время широким признанием пользуется точка зрения, гласно которой гетерогенно-каталитическая реакция протекает через дию адсорбции. Если в процессе гидрирования активируются оба комента реакции, то они образуют поверхностный промежуточный комплекс талитатором. При этом легкость гидрирования различных межатомных вей зависит от высоты энергетического барьера ($-E$) реакции ([1]). В перочередь должна осуществиться та реакция, у которой наименьшая ота энергетического барьера образования (или разложения) промежуого комплекса. Значения E могут быть вычислены из средних величин огий связей (Q). Так, например, для реакций гидрирования C = C, C и C = O-связей на Ni-катализаторе они составляют соответственно: $_{C=C}$ = 2,9 ккал, $-E_{C\equiv C}$ = —7,4 ккал и $-E_{C=O}$ = 13,1 ккал. В согласс этим C≡C и C = C-связи на Ni действительно гидрируются легче, C = O. В аналогичной последовательности протекают эти реакции почти всех известных катализаторах.

Совершенно иная картина наблюдается на Zn, на котором C = C-связь, правило, не гидрируется, C = O-группа гидрируется в CH —OH, а ацеленовая связь избирательно — до этиленовой.

Рассмотрим, нельзя ли также объяснить интересные особенности Zn осительной высотой энергетических барьеров реакций на этом катализоре. Гидрирование этиленовой связи на Zn с образованием промежуточго комплекса изображается схемой:



Теплота его образования:

$$E_1' = -Q_{C=C} - Q_{H-H} + 2Q_{=C-Zn} + 2Q_{H-Zn} =$$
$$= -46{,}7 - 104{,}2 + 2\cdot 27 + 2\cdot 19{,}5 = -57{,}9 \text{ ккал/моль.} \qquad (I)$$

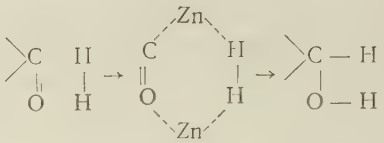
Теплота его разложения: $E_1'' = -2Q_{=C-Zn} - 2Q_{H-Zn} + 2Q_{C-H} =$ $-2\cdot 27 - 2\cdot 19{,}5 + 2\cdot 90{,}5 = 88$ ккал/моль.

Аналогично для реакции гидрирования ацетиленовой связи до этиленой теплота образования

$$E_2' = -Q_{C\equiv C} - Q_{H-H} + 2Q_{\equiv C-Zn} + 2Q_{H-Zn} =$$
$$= -37{,}4 - 104{,}2 + 2\cdot 27 + 2\cdot 19{,}5 = -48{,}6 \text{ ккал/моль.} \qquad (II)$$

Теплота разложения: $E_2'' = -2Q_{\equiv C-Zn} - 2Q_{H-Zn} + 2Q_{=C-H} = -54 -$ $39 + 181 = 88$ ккал/моль.

Дублетная схема реакции восстановления C = O-группы:



Теплота образования комплекса:

$$E_3' = -Q_{C=O} - Q_{H-H} + Q_{=C-Zn} + Q_{O-Zn} + 2Q_{H-Zn} =$$
$$= -83{,}4 - 104{,}2 + 27 + 74{,}2 + 2 \cdot 19{,}5 = -47{,}4 \text{ ккал/моль.} \quad (1$$

Теплота его разложения: $E_3'' = -Q_{C-Zn} - Q_{O-Zn} - 2Q_{H-Zn} + Q_{C-H}$ $+ Q_{O-H} = -27 - 74{,}2 - 2 \cdot 19{,}5 + 90{,}5 + 110{,}4 = 60{,}7$ ккал/моль. Вме $Q_{=C-Zn}$ и $Q_{\equiv C-Zn}$, для которых в литературе нет данных, взята сколько меньшая энергия связи Q_{-C-Zn}, что, вероятно, не повлия на основной вывод.

Как видим, для всех трех реакций $E' < 0$, а $E'' > 0$. Следователь скорость этих процессов должна лимитироваться стадией адсорбции (Из приведенных ориентировочных расчетов следует, что энергетическ барьеры рассматриваемых реакций на Zn значительно выше, чем на N Если принять, что $E = -{}^4/_3\varepsilon$, то их энергии активации составят со ветственно 43,39 и 26 ккал/моль. Переменив у E знак + на —, получи $-E_{C=C} = 57{,}9$ ккал/моль; $-E_{C\equiv C} = 48{,}6$ ккал/моль; $-E_{C=O} = 47{,}4$ ккал/мол Эти результаты позволяют предвидеть, что на Zn все три реакции должн протекать более трудно, чем на Ni и других металлических катализат рах процессов гидрирования. Так как $|E_1'| > |E_2'| > |E_3'|$, то наибол трудно должна гидрироваться этиленовая связь, а более легко — свя C = O. Величины энергий связи взяты: для Q_{H-Zn} из (2), остальные из (Q_{O-Zn} вычислена в нашей лаборатории.

Анализ уравнений (I) — (III) показывает, что большие значения вел чин E' на Zn в сравнении с E' на Ni обусловлены тем, что Q_{H-} (19,5 ккал) $\ll Q_{H-Ni}$ (55 ккал), хотя Q_{-C-Zn} (27 ккал) $> Q_{=C-Ni}$ (19 ккал а Q_{O-Zn} (74,2 ккал) $> Q_{O-Ni}$ (48,3 ккал). Это позволяет предположит что отношение концентраций активного водорода и гидрируемого соедин ния на Zn ниже, чем на Ni.

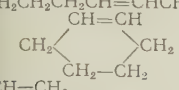
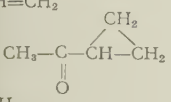
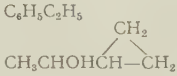
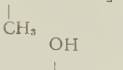
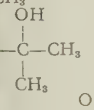
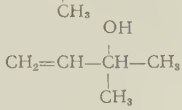
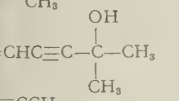
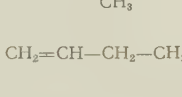
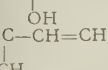
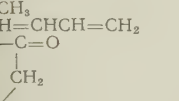
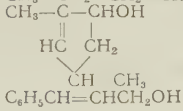
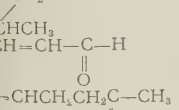
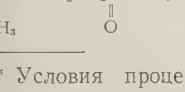
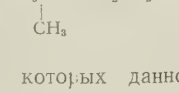
Экспериментальная часть

Катализатор готовился выщелачиванием стружек или тонких пласт нок Zn — Al-сплава (вес. соотн. 1 : 1) 3% водным раствором гидрооки натрия до прекращения выделения водорода, затем промывался вод до нейтральной реакции на фенолфталеин и влажным загружался в реакто В катализаторе определено 5% остаточного Al. Во всех операциях мы ст мились избегать контакта катализатора с воздухом. Опыты при нормальн давлении проводились в проточных условиях. Гидрируемое соединение водород в большом избытке) пропускалось над катализатором с объемн скоростью 0,1—0,2. В опытах под давлением реакция проводилась вращающемся автоклаве. Катализатор обычно использовался однократ Определялась непредельность катализатов и содержание в них карбонил ных групп оксимным методом. Непредельность характеризовалась объем водорода, расходуемого на гидрирование навески катализата на скелетн никеле при 20°. В других случаях катализаты подвергались также анали методом газожидкостной хроматографии или фракционированием колонке. Определялись константы выделенных продуктов реакции.

табл. 1 показаны условия, в которых начинают гидрироваться три типа язей (C = C, C ≡ C, C = O) исследованных нами соединений.

Гидрирование этиленовой связи. При температурах 200° октены-2 и -3 возвращались неизменными. Октен-1 и циклогексен гидрировались и под давлением в 100 атм. при 150°.

Таблица 1

Гидрируемое соединение	Основной продукт реакции	Гидрируемая связь	Т-ра, °C*	Давление, атм.*
$C_5H_{11}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$	Не гидрируется	α-C=C	150	100
$C_5H_{11}CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CHCH_3$	Не гидрируется	β-C=C	200	Норм.
$C_5H_{11}CH_2CH_2CH_2CH=CHCH_2CH_3$	Не гидрируется	γ-C=C	200	Норм.
	Не гидрируется	Цикл. C=C	150	100
$C_6H_5CH=CH_2$	$C_6H_5C_2H_5$	Актив. C=C	100	Норм.
		C=O	90	130
$HC\equiv CH$	$CH_2=CH_2$	C≡C	65	Норм.
$C_6H_5C\equiv CC_6H_5$	$C_6H_5CH=CHC_6H_5$	C≡C	60	Норм.
$CH_2=CHC\equiv CH$	$CH_2=CH-CH=CH_2$	C≡C	60	Норм.
		C≡C	50	Норм.
		C≡C	50	Норм.
		C≡C	80	100
$CH_2C\equiv CCH_2$	$CH_2OH-CH=CH-CH_2OH$	C≡C	130	90
	Не гидрируется	Актив. C=C	140	Норм.
	$CH_3-CH_2=CH_2-CH-CH_2$	Актив. C=C	100	50
		C=O	50	Норм.
	$C_6H_5CH=CHCH_2OH$	C=O	60	Норм.
		C=C	100	Норм.

* Условия процесса, при которых данное соединение начинает гидрироваться на инковом катализаторе.

При температурах ниже 100° и нормальном давлении стирол не присоединяет водорода. Выше 170° скорость реакции резко возрастает. При 250° степень гидрирования стирола достигает 98%. Катализат был перегнан в вакууме и представлял собой почти чистый этилбензол: т. кип. 135°/740 мм, n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 0,8660. Остаток после разгонки был незначителен. В опыте под давлением в 100 атм. при 100° за 3 часа стирол полностью заполимеризовался. Цинк не катализирует и гидрогенолиз триметиленового кольца метилциклопропилкетона ([4]), которое на других металлах легко взаимодействует с водородом, имитируя поведение двойной связи ([5]).

Гидрирование диеновых углеводородов. Пиперилен и изопрен при нормальном давлении и температурах до 140° не гидрировались на Zn ([6]). Пиперилен не гидрировался и при начальном давлении водорода в 50 атм. при 100°. При 80 атм. непредельность катализата сни-

зилась на 15%, при 100 атм. — на 28%, а при 100 атм. и 150° она уменьш лась в два раза, что соответствует полному гидрированию одной двойно связи.

Таким образом, гидрирование на Zn позволяет распознать двойную свя стирола и сопряженную двойную связь, в отличие от неактивированно этиленовой связи.

Гидрирование ацетиленовой связи. Тройная свя в ацетилене, винилацетилене, изопропенилацетилене, диметилэтинилка биноле и толане ([6]) избирательно гидрировалась на Zn до двойной пр нормальном давлении. Ниже 50—65° реакция не идет. Гидрирование ац тиленовой связи диметилвинилэтинилкарбинола и бутин-2-диола-1,4 уд лось осуществить под давлением (90—100 атм.) при 80—130°. Таким обр зом, Zn катализирует гидрирование ацетиленовой связи в соединения различной структуры. Реакция протекает в более жестких условиях, че на Ni.

Восстановление карбонильной группы. Альд гиды и кетоны ([7]) начинают восстанавливаться на Zn при 50—60° и нормал ном давлении, т. е. примерно в тех же условиях, что и на скелетном никел α, β-непредельные альдегиды и кетоны избирательно восстанавливают в соответствующие непредельные спирты ([8]). Метилциклопропилкетон та же восстанавливается только по C = O-группе ([4]). Следует отметить, ч цинк не всегда проявляет селективность действия. Так, при восстановлени 2-метилгептен-2-она-6, в котором C = C-связь удалена от группы C = Zn не проявил избирательности действия: гидрировалась главным образо C = C-связь. Выше 60—80° начинает нарушаться селективность восстано ления α, β-непредельных альдегидов и кетонов: содержание двойной связ в катализате быстро убывает ([8]). Можно предположить, что эти аномали связаны с особенностями структуры восстанавливаемых соединени (например, отсутствием сопряжения связей в молекуле), с адсорбционны вытеснением одних групп атомов другими, либо с изменением механизм катализа в изменившихся условиях.

Обобщение полученных результатов показывает своеобразие каталитич ского действия Zn в реакциях гидрирования и восстановления. Цинк н катализирует гидрирование олефинов, а гидрирование этиленовой связи активированной фенильной группой или сопряженной двойной связью ускоряет лишь при повышенных температурах или под давлением. Zn ка тализирует избирательное гидрирование ацетиленовой связи до этиленово и особенно ускоряет восстановление C = O-группы альдегидов и кетонов Полученные результаты согласуются с вычисленными величинами энерге тических барьеров этих реакций на цинке. Таким образом, наблюдающаяс на Zn иная последовательность гидрирования связей, чем на других метал лических катализаторах, также может быть объяснена механизмом обра зования промежуточного комплекса.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Баландин, ЖОХ, в. 7—8, 337 (1942). [2] Справочник химика, **1**, М., 195 стр. 275. [3] А. А. Баландин, ДАН, **107**, 85 (1956); Т. Л. Коттрелл, Прочнос химических связей, ИЛ, 1956. [4] Л. Х. Фрейдлин, А. П. Мещеряков и др., Из АН СССР, ОХН, **1959**, в. 12, 2237. [5] Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и др Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 36. [6] Л. Х. Фрейдлин, В. И. Горшков, Т. К. Ла ровская, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, в. 9, 1679. [7] А. С. Султанов, Л. Х. Фрей лин, М. Ф. Абидова, Изв. АН УзССР, **85**, 91(1957). [8] Л. Х. Фрейдли А. С. Султанов, М. Ф. Абидова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, в. 3, 37

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ХИМИЯ

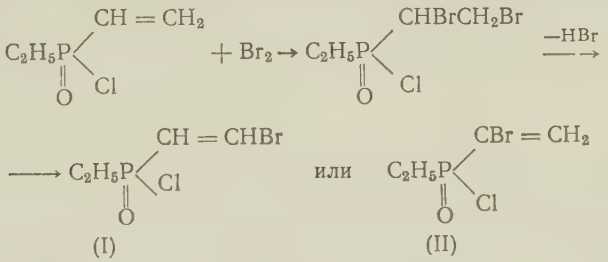
В. С. ЦИВУНИН и Гильм КАМАЙ

ОБ ЭФИРАХ ЭТИЛ-β-ХЛОРВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 9 XI 1959)

Недавно нами сообщалось о синтезе и некоторых свойствах производных илвинилфосфиновой кислоты ([1]). В частности, отмечалось, что хлорангид-д этилвинилфосфиновой кислоты присоединяет бром, что качественно казывает ненасыщенность винильной группы. Однако с переходом к ко-чественному измерению мы столкнулись с тем фактом, что привес продук-взаимодействия хлорангидрида этилвинилфосфиновой кислоты с экви-олекулярным количеством брома составлял примерно половину рассчи-нного. Основная фракция, выделенная при медленной разгонке продукта акууме, по найденной молекулярной рефракции близко сходилась с та-вой, рассчитанной на хлорангидрид этил-β-бромвинилфосфиновой кисло-. Этиловый эфир, полученный взаимодействием продукта с этанолом бс. эфире, в присутствии пиридина, по анализам и молекулярной рефрак-и также соответствовал этиловому эфиру этил-β-бромвинилфосфиновой слоты.

Мы считаем, что в результате бромирования получается хлорангидрид ил-α,β-дибромэтилфосфиновой кислоты, однако последний является родуктом малоустойчивым и уже при удалении легких фракций под ва-умом при 50° отщепляет бромистый водород с образованием хлорангид-да этил-β-бромвинилфосфиновой кислоты.



Вопрос о выборе той или другой структуры мы хотя и оставляем откры-м, но предпочтение отдаем первому варианту, с местоположением галоид-го атома у β-углеродного атома, поскольку как стерические, так и термо-инамические факторы в этом случае должны обусловливать большую устой-ивость молекулы. Более тщательно изучалась реакция хлорирования лорангидрида этилвинилфосфиновой кислоты. Вопреки сказанному выше, родукт хлорирования, хлорангидрид этил-α,β-дихлорэтилфосфиновой ислоты, оказался продуктом устойчивым и разгонялся в вакууме без аких-либо признаков разложения. И тем не менее, тенденция к отщепле-ю хлористого водорода все же выражается в высоком, почти количествен-м выходе хлорангидрида этил-β-хлорвинилфосфиновой кислоты при акции каталитического дегидрохлорирования хлорангидрида этил-α,β-ихлорэтилфосфиновой кислоты над смесью прокаленного углекислого ба-ия и активированного угля, при температуре 330—350°.

Эфиры этил-β-хлорвинилфосфиновой кислоты синтезированы по принятой методике, т. е. взаимодействием хлорангидрида с соответствующими спиртами в абс. эфире, в присутствии органического основания (пиридина). Все они представляют собой бесцветные легкоподвижные жидкости, обладающие весьма слабым запахом и не смешивающиеся (за исключением метилового и этилового эфиров) с водой.

Последующее хлорирование хлорангидрида этил-β-хлорвинилфосфиновой кислоты, как и следовало ожидать ([2]), затруднено. Так, после 3-часового хлорирования 39 г последнего, из реакционной смеси возвращена большая часть исходного продукта и лишь с выходом в 22% выделен хлорангидрид этил-α,β,β-трихлорэтилфосфиновой кислоты. Константы всех полученных продуктов сведены в табл. 1.

Сообщение, касающееся некоторых производных β-хлорвинилфосфиновой кислоты ([3]), не содержит каких-либо данных о полимеризации их. В то же время представлялось интересным изучить склонность к полимеризации винильной группы, содержащей, с одной стороны, фосфорорганич

Таблица

Продукты	Т-ра, °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		P, %		Галоид, %	
				найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч
$C_2H_5P(O)(CH{=}CHBr)Cl$	108—110/10	1,5265	1,6470	40,60	41,30	—	—	—	—
$C_2H_5P(O)(CH{=}CHBr)OC_2H_5$	97,5—98/10	1,4800	1,3760	47,11	46,95	13,45	13,62	34,91	35,2
$C_2H_5P(O)(CHClCH_2Cl)Cl$	132—133/10	1,5100	1,4290	43,85	43,74	14,65	14,76	50,98	50,8
$C_2H_5P(O)(CHClCH_2Cl)OC_2H_5$	105—107/3	1,4765	1,2410	49,83	49,39	—	—	32,00	32,5
$C_2H_5P(O)(CH{=}CHCl)Cl$	92—94/10	1,4935	1,3080	38,48	38,41	17,70	17,88	40,68	41,0
$C_2H_5P(O)(CHClCHCl_2)Cl$	135/10	1,5220	1,5190	48,91	48,61	12,60	12,70	57,60	58,2
$C_2H_5P(O)(CH{=}CHCl)OCH_3$	82—86/12	1,4650	1,1870	39,27	39,43	—	—	21,38	21,0
$C_2H_5P(O)(CH{=}CHCl)OC_2H_5$	85—89/10	1,4625	1,1260	44,66	44,05	—	—	19,86	19,4
$C_2H_5P(O)(CH{=}CHCl)OC_3H_7$-н	106—112/12	1,4600	1,1100	48,45	48,67	—	—	18,15	18,0
$C_2H_5P(O)(CH{=}CHCl)OC_3H_5$	93—94/3	1,4725	1,1360	48,03	48,20	—	—	17,80	18,2
$C_2H_5P(O)(CH{=}CHCl)OC_4H_9$-н	112—115/11	1,4600	1,0760	53,60	53,29	—	—	16,42	16,8
$C_2H_5P(O)(CH{=}CHCl)OC_4H_9$-изо	103—106/12	1,4590	1,0870	52,95	53,29	—	—	17,00	16,8
$C_2H_5P(O)(CH{=}CHCl)OC_6H_5$	122—132/3	1,5305	1,1900	59,41	58,92	—	—	15,60	15,3
$C_2H_5P(O)(CH{=}CH_2)OC_6H_5$	114—115/3	1,5240	1,1140	53,88	54,06	15,54	15,74	—	—

радикал и, с другой, — галоидный атом, в частности хлор, и сопоставить эти анные с результатами, полученными при полимеризации эфиров этилвинилфосфиновой кислоты. Из насыщенных эфиров исследовались метиловый, этиловый и бутиловый эфиры этил-β-хлорвинил- и этиловый эфир этил-β-бромвинилфосфиновых кислот. Полимеризация проводилась в запаянных ампулах в присутствии 2-процентных количеств перекиси бензоила при температуре 100—150°.

Однако после длительного нагревания (в течение 10 дней) не обнаружилось сколь-либо заметного изменения вязкости продуктов, тогда как эфиры этилвинилфосфиновой кислоты, как уже сообщалось ранее, в этих условиях полимеризовались в вязкие сиропообразные массы и даже утрачивали свойство текучести (при комнатной температуре). На основании сказанного можно предположить, что перекисная полимеризация насыщенных эфиров винилфосфиновой кислоты с введением галоида в β-положение затрудняется. Причину этого мы отчасти склонны усматривать в дополнительном экранировании двойной связи галоидным атомом.

Иная картина ожидалась и, в действительности, получена при полимеризации аллиловых эфиров этилвинил- и этил-β-хлорвинилфосфиновых кислот. Исследования Тоя и Купера ([4]), а также одного из авторов совместно с Кухтиным ([5]) показали, что скорость полимеризации аллиловых эфиров кислот фосфора возрастает с введением электроотрицательных групп. В соответствии с этим, при исследовании полимеризации указанных нами аллиловых эфиров, с использованием в качестве инициатора 2-процентных количеств перекиси бензоила, динитрила-2-азо-бис-изомасляной кислоты (парафора) и диазоаминобензола в двух первых случаях замечено резкое возрастание скорости полимеризации аллилового эфира этил-β-хлорэтилфосфиновой кислоты. В то время как первый уже в течение 30 мин. при 40° запо-лимеризовался в воскообразную массу, аллиловый эфир этилвинилфосфиновой кислоты после 4-часового нагревания при 40° сохранял первоначальную консистенцию, и лишь с повышением температуры до 80° после 1 часа образовал воскообразную массу. Противоречивый результат получен в случае инициирования диазоаминобензолом. Содержимое ампулы с аллиловым эфиром этилвинилфосфиновой кислоты после 10-часового нагревания (4 часа при 40° и 6 час. при 80°) утратило свойство текучести, в то время как аллиловый эфир этил-β-хлорвинилфосфиновой кислоты лишь незначительно увеличил свою вязкость. Это обстоятельство требует дополнительных исследований.

Экспериментальная часть

Хлорангидрид этил-α,β-дихлорэтилфосфиновой кислоты ([1]). К хлорангидриду этилвинилфосфиновой кислоты (80 г), охлажденной до —10°, при интенсивном перемешивании, пропускался ток хлора со скоростью, позволяющей выдерживать температуру реакционной массы в пределах до +5°. Конец реакции определялся по прекращению повышения температуры с удалением охлаждения. Привес содержимого колбы составлял 50 г. Сырой продукт наливался в арбузовскую колбу, отсасывался от избыточного хлора и разгонялся в вакууме. Получено 100 г вещества (I).

Хлорангидрид этил-β-хлорвинилфосфиновой кислоты (II). 75 г вещества (I) пропускались через кварцевую трубку, наполненную слоем углекислого бария, а затем слоем активированного угля. Температура в трубчатой печи поддерживалась в пределах 330—350°. В итоге, после разгонки на 25 см елочном дефлегматоре, выделено 50 г вещества (II).

Аллиловый эфир этил-β-хлорвинилфосфиновой кислоты (III). Смесь 400 мл абс. эфира, 11 г аллилового спирта и 14 г пиридина охлаждалась до —10°. При интенсивном перемешивании

из капельной воронки приливалось по каплям 31 г (II). После окончан приливания смесь подогревалась до температуры кипения эфира и вы живалась при этом в течение 2 час., после чего вновь охлаждалась и отф тровывалась от солянокислого пиридина. Однако при разгонке обнаруж следы солянокислого пиридина, поэтому продукт после первой разгс обработан равным объемом холодного 5% раствора соды, а затем рав объемом дистиллированной воды. Нижний слой при разгонке дал 20 г (

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
4 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. Камай, В. С. Цивунин, ДАН, **128**, 543 (1959). [2] S. V. Anantakshnan, Ch. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1935**, 984, 1936. [3] Ю. М. Зинов Л. И. Мулер, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **24**, 380 (1954). [4] A. D. F. T R. S. Cooper, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2191 (1954). [5] Г. Камай, В. А. К тин, ДАН, **89**, 309 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

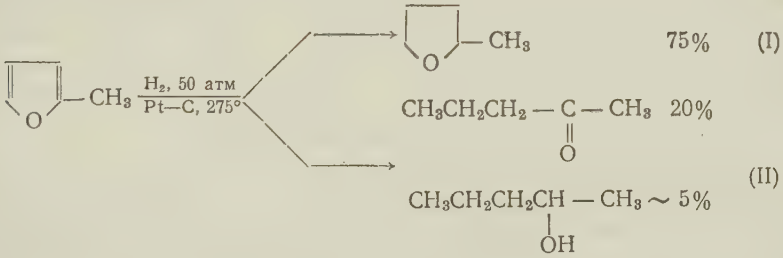
ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН и И. Ф. БЕЛЬСКИЙ

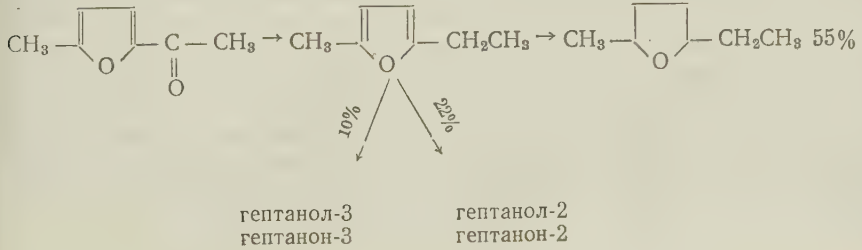
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ

В настоящей работе представлены результаты исследования гидрирования различных фурановых соединений в проточной системе при повышенных давлениях водорода на Pt — C и скелетных Ni — Zn- и Ni — Al-катализаторах. Сравнение этих результатов с экспериментальными данными, полученными ранее при гидрировании производных фурана в паровой фазе при нормальном давлении, позволяет выяснить влияние давления на способность фуранового цикла гидрироваться в тетрагидрофурановый или подвергаться гидрогенолизу, на последовательность и избирательность восстановления различных ненасыщенных связей в фурановом соединении.

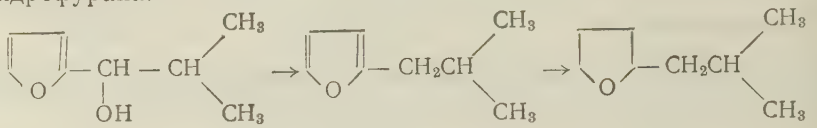
1. Как известно ([1]), гидрирование сильвана на Pt — C при нормальном давлении и 275° приводит к полному гидрогенолизу фуранового цикла с образованием метилпропилкетона (реакция II); тетрагидросильван в этих условиях не образуется. Совершенно иное течение реакции наблюдается при гидрировании сильвана на Pt — C в проточной системе при той же температуре, но при давлении водорода, повышенном до 50 атм. В этом случае основным направлением реакции является гидрирование сильвана в тетрагидросильван (реакция I), а гидрогенолиз фуранового кольца протекает в значительно меньшей степени (около 25%):



2. Недавно мы нашли ([2]), что при гидрировании 2-метил-5-ацетилфурана на Pt — C при нормальном давлении первичной реакцией является преимущественно гидрогенолиз цикла по C—O-связи, соседней с карбонильной группой. Образующийся при этом гептандион-2,5 циклизуется с выделением воды в 1-метилциклогексен-1-он-3, который затем, в зависимости от температуры, превращается или в 3-метилциклогексанон, или в метакрезол. Первичное восстановление карбонильной группы с последующим гидрированием и гидрогенолизом образовавшегося 2-метил-5-этилфурана занимает в этих условиях подчиненное место (около 20%). Однако эта реакция становится практически единственной при гидрировании 2-метил-5-ацетилфурана на Pt — C при 230—250° и давлении водорода 50 атм:



3. В таких же условиях гидрирования на Pt — C (250°, 50 атм.) гид
ксильная группа в алкилфурилкарбинолах, аналогично карбонилы
группе, восстанавливается прежде, чем гидрируется фурановое коль
Например, гидрирование изопропилфурилкарбинола дает катализат, в
тором содержится около 30% α-изобутилфурана и около 50% α-изобут
тетрагидрофурана:



4. Свойства скелетного Ni — Zn-катализатора изучались нами в част
сти при гидрировании сильвана в паровой фазе при нормальном давлен
В широком интервале температур (150—300°) сильван подвергался гид
генолизу — на 70—75% при 150° и количественно при 270—300°. При
ниженных температурах образуется незначительное количество тетрагид
сильвана (не более 20% при 150°). Применение повышенного давления п
гидрировании сильвана на скелетном Ni — Zn способствует реакции г
рирования кратных связей в фурановом цикле и подавляет реакцию гид
генолиза. Однако этот эффект выражен в меньшей степени, чем на пла
новом катализаторе. При 250—260° и 50 атм. давления водорода из си
вана на скелетном Ni — Zn образуется 35—40% тетрагидросильвана, 2
25% пентанона-2 и около 40% пентанола-2.

5. Как нами было показано ранее ([3]), скелетный Ni— Al-катализат
в отличие от других никелевых катализаторов, обладает своеобразн
свойством проводить так называемый «сопряженный» гидрогенолиз фур
нового цикла в условиях гидрирования в проточной системе при норма
ном давлении. Уже при 235—250° фурановый цикл в α-алкилфуранах по
ностью расщепляется с образованием кетонов трех рядов: алканонов
алканонов-3 и алканонов-4. α-Алкилтетрагидрофураны при этой тем
ратуре не образуются. Повышение давления и здесь весьма существен
изменяет направление гидрирования фуранового кольца. Так, в результа
гидрирования сильвана в проточной системе при 270° и 50 атм. давлен
водорода в присутствии Ni — Al-катализатора получено около 50% тетр
гидросильвана, 45% алифатических кетонов и спиртов (бутанол-2, мети
этилкетон, метилпропилкетон) и около 5% *н*-пентана.

Таким образом, повышение давления водорода при гидрировании в пр
точной системе во всех случаях благоприятствует протеканию реакции ги
рирования кратных связей в фурановом цикле. В наибольшей степени э
выражено при проведении реакции на платинированном угле, в наимен
шей — на никелевых катализаторах (скелетные Ni — Zn и Ni — Al). П
вышение давления способствует также тому, что на Pt — C восстановл
ние гидроксильной и карбонильной групп раньше гидрирования фура
вого кольца становится основной или даже единственной первичной ре
цией при гидрировании алкилфурилкарбинолов и алкилфурилкетоно

Экспериментальная часть

Катализаторы. Платинированный уголь, содержащий 10% P
готовился пропитыванием березового активированного угля раствором пл
тинохлористоводородной кислоты и последующим восстановлением во
родом в реакционной трубке при 250—320°. Скелетные Ni — Zn- и Ni—A
катализаторы получались неполным удалением алюминия или цинка
сплавов этих металлов с никелем посредством обработки кусочков спла
раствором едкого натра. Для удаления цинка требуется применение ко
центрированного раствора щелочи и продолжительное нагревание, а д
растворения части алюминия из сплава с никелем применялся 10% раств
NaOH.

Исходные вещества. Чистый сильван выделялся из техниче-го продукта разгонкой на колонке: т. кип. 62—64° (750); n_D^{20} 1,4320; 0,9120. 2-Метил-5-ацетилфуран был получен ацетилированием силь-а уксусным ангидридом в присутствии фосфорной кислоты: т. кип. -69° (7); n_D^{20} 1,5095; d_4^{20} 1,0655. Выход его составлял 45% от тео-ического.

Изопропилфурилкарбинол был синтезирован реакцией Гриньяра из фурола и бромистого изопропила с выходом 70% от теоретического: кип. 66—68° (5), n_D^{20} 1,4791; d_4^{20} 1,0297.

Условия проведения опытов. Гидрирование сильвана, 2-метил-цетилфурана и изопропилфурилкарбинола на Pt — C, скелетном Ni—Zn келетном Ni — Al проводилось в установке проточного типа ([4]) при —275° и 50 атм. давления водорода. Продукты реакции разгонялись эффективной колонке. Полученные вещества обладали следующими йствами:

Тетрагидросильван, т. кип. 79—79,2° (747); n_D^{20} 1,4060; d_4^{20} 0,8582.

Пентанон-2, т. кип. 100—102° (750); n_D^{20} 1,3912; d_4^{20} 0,8081; семикарба-, т. пл. 110°.

Пентанол-2, т. кип. 118—119° (750); n_D^{20} 1,4060; d_4^{20} 0,8097.

2-Метил-5-этилтетрагидрофуран, т. кип. 116,5—117° (742); n_D^{20} 1,4130; 0,8403.

α-Изобутилфуран, т. кип. 128—128,5° (750); n_D^{20} 1,4415; d_4^{20} 0,8785.

α-Изобутилтетрагидрофуран, т. кип. 149—150° (755); n_D^{20} 1,4265; d_4^{20} 3484.

Тетрагидросильван и метилэтилкетон, полученные при гидрировании львана на скелетном Ni — Al, содержались во фракции с т. кип. —80°. Количества этих соединений во фракции определялись на осно-нии значений показателя преломления.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, 115, 330 (1957). [2] Н. И. Шуйкин, Ф. Бельский, ДАН, 127, 359 (1959). [3] Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, в. АН СССР, ОХН, 1958, № 3, 309. [4] Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова, П. Полякова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 12, 1476.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМ

А. Е. АГРОНОМОВ, академик А. А. БАЛАНДИН и Ю. С. МАРДАШЕВ

О ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ОТ ОТНОСИТЕЛЬНО АДСОРБЦИОННОГО КОЭФФИЦИЕНТА

Нами была исследована в широком интервале температур активно серии никелевых катализаторов в реакции дегидрогенизации циклоге на *, в которых никель в одинаковых весовых количествах был нанесен различные носители.

Как следует из табл. 1, вычисленная по уравнению Аррениуса ка щаяся энергия активации реакции дегидрогенизации циклогексана а также относительный адсорбционный коэффициент бензола z_2, опр ленный согласно формуле, приведенной в работе ([3]), и адсорбционным д ным ([1]), существенно зависят от природы примененного носителя. Б также показано, что z_2 не зависит от температуры, а относительный адсо ционный коэффициент водорода z_3 близок к нулю, т. е. водород не тормо данной реакции ([4]).

Таблица

№№	Катализатор	Q, ккал/моль	z_2	E, ккал/моль	№№	Катализатор	Q, ккал/моль	z_2	E, ккал/м
1	Ni/Al_2O_3	9,8	4,0	12,8	4	Ni/кизельгур	11,0	2,1	13,
2	Ni/силикагель	4,8	7,3	14,0	5	Ni/Al_2O_3	10,8	2,05	13,
3	Ni/Al_2O_3	10,0	2,1	13,0	6	Ni-чернь	7,0	6,0	—

При сопоставлении проведенных в табл. 1 данных нами была установл следующая зависимость между кажущейся энергией активации Q и ве чиной относительного адсорбционного коэффициента бензола z_2:

$$Q = E - k \lg z_2,$$

где E и k — константы. Графически эта зависимость изображена на рис

Общее кинетическое уравнение мономолекулярных гетерогенных ка литических реакций в потоке, выведенное в ([5]), для нашего случая, учи вая, что процент превращения m был <30 и скорость реакции не завис от давления, после ряда упрощений ([6]) может быть записано следую образом:

$$m = \frac{KA_1}{\Sigma z_r A_r + K/2},$$

где K — константа скорости, A_r — количество молей r-го вещества, в скаемое в реактор, z_r — относительный адсорбционный коэффициент с ветствующего вещества.

* Катализаторы были приготовлены методом, аналогичным ([1]). Никелевая черн в соответствии с работой ([2]).

По температурной зависимости константы скорости реакции, определенной по уравнению (2), была вычислена истинная энергия активации E, которая приведена в табл. 1. Величины E для всех исследованных образцов практически совпали. Как следует из рис. 1, величина E соответствует начальной ординате проведенной прямой. Таким образом, константа E в уравнении (1) является истинной энергией активации.

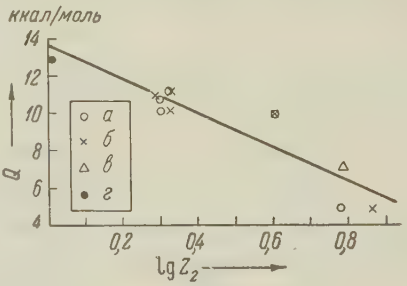


Рис. 1. Зависимость Q от $\lg z_2$ для никелевых катализаторов: $а$ — по кинетике, $б$ — по адсорбции, $в$ — для Ni-черни, $г$ — по данным Баландина—Эрбо ([7],[11])

Для большинства исследуемых нами катализаторов разница в величине E и Q велика и близка 3 ккал/моль, исключение составляет катализатор 2 — никель на силикагеле, для которого кажущаяся энергия активации вдвое меньше истинной. Надо заметить, что для этого образца катализатора величина z_2 максимальна и такое большое расхождение E и Q следует из уравнения (1).

Очевидно, кажущаяся энергия активации будет равна истинной в том случае, если $z_2 = 1$, что и было обнаружено одним из авторов ([7]) при изучении кинетики дегидрогенизации циклогексана и его гомологов.

Кроме того, для катализатора 2 нами была также обнаружена зависимость величины z_2 от количества бензола в исходной смеси, причем, как это следует из табл. 2, с увеличением содержания бензола z_2 возрастает. Зависимость величины z_2 от количества бензола в исходной смеси графически изображена на рис. 2. В табл. 1 для этого катализатора мы приводили z_2 для смесей, содержащих небольшое количество бензола.

Таблица 2

Зависимость z_2 от состава смеси C_6H_6 — C_6H_{12} для катализатора 2

C_6H_6, %	C_6H_{12}, %	z_2
10,1	89,9	6,0
17,4	82,6	7,5
34,5	65,5	8,0
56,9	43,1	20,0
70,2	29,8	$\gg 100$

Величина относительного адсорбционного коэффициента характеризует относительную продолжительность жизни молекул продукта реакции на поверхности катализатора по отношению к молекулам реагирующего вещества ([3]). Для катализатора 2 молекула бензола в 6—7 раз дольше пребывает на поверхности катализатора, чем молекула C_6H_{12}. В работе ([8]) было указано, что каталитически активными должны быть места со средней силой адсорбции.

Если положить, что бензол, получаемый в результате реакции, в первую очередь адсорбируется на наиболее активных в адсорбционном отношении местах, то торможения бензолом практически не происходит. Таким образом из температурной зависимости m мы должны получить истинные энергии активации. Однако, по мере увеличения процента превращения m и увеличения количества бензола в объеме и на поверхности, последний все больше и больше будет накопляться на местах со средней силой адсорбции. Отсюда появится торможение бензолом реакции дегидрогенизации C_6H_{12}, наблюдаемое рядом авторов ([4]). Это торможение приведет, даже в условиях проточной системы, к тому, что катализировать реакцию будет не тот участок никелевой поверхности, который катализировал реакцию вначале, а участок никелевой поверхности, частично покрытый в некоторой степени бензолом. Этот эффект, учитывая способность π-электронов бензола взаимодействовать с d-электронами никеля ([9]), должен привести к зависимости $z_2 = f(m)$. Эта зависимость должна сильнее проявляться у того катализатора, у которого больше значения z_2, так как в этом случае молекулы бензола будут относительно дольше пребывать на поверхности катализатора. В этом случае для определения величины z_2 кинетическим методом следует

брать низкопроцентные смеси, как это было сделано нами для катализатора 2. Указанный выше эффект должен приводить к искажению величины Q. В литературе имеются косвенные доказательства указанному выше явлению. Один из нас совместно с Юрьевым ([10]) изучал Q в зависимости от процента ксилола в смеси ксилол — диметилциклогексан для реакции дегидрогенизации над Ni/Al_2O_3. Было показано, что Q вплоть до смеси, содержащей 90% ароматики, не зависит от состава смеси (в этом случае $z_2 = 1$ ([7])). Нами кроме того было получено для дегидрогенизации C_6H_{12} на катализаторе Ni на пемзе $Q < 5$ ккал/моль (катализатор неустойчив) и $z_2 \sim 20$ даже для смесей, содержащих 10% C_6H_6.

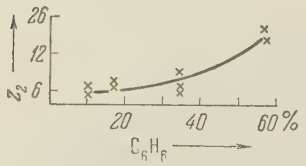


Рис. 2. Зависимость относительного адсорбционного коэффициента C_6H_6 от состава смеси C_6H_6 — C_6H_{12}

Таким образом, суть наблюдаемого явления сводится к следующему: до тех пор пока реакция дегидрогенизации C_6H_{12} над никелевыми катализаторами протекает на активных местах со средней силой адсорбции, не покрытых в значительной степени молекулами C_6H_6, нет торможения и z_2 не зависит от m.

Как только покрытие бензолом мест со средней силой адсорбции станет значительным, начинается торможение бензолом, приводящее к зависимости $z_2 = f(m)$, что особенно легко проявляется у катализаторов с большим z_2. Для того, чтобы определить энергию активации в данном случае, необходимо учитывать эту зависимость. Полученная таким образом величина E для катализатора 2 хорошо согласуется с величиной E, определенной для других катализаторов (см. табл. 1). Другой возможный путь решения — использование уравнения (1), из которого графически можно при $z_2 = 1$ найти E.

Интересно отметить, что в зависимость (1) укладываются данные, полученные одним из нас для ряда реакций дегидрогенизации циклогексановых углеводородов над Ni/Al_2O_3 ([7]) и данные Эрбо для Ni/BeO ([11]), полученные с применением несколько других методов и уравнений (рис. 1). Примечательно, что величина $E \approx 14{,}0$ ккал/моль была получена в нашей лаборатории ([12]) для некоторых других никелевых катализаторов на носителя

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 XII 1959

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Е. Агрономов, А. А. Баландин, Ю. С. Мардашев, ДАН, **127**, 3 (1959). [2] А. Е. Агрономов, Ю. С. Мардашев, Вестн. Московск. унив., № 3, (1955). [3] А. А. Баландин, ЖОХ, **12**, 160 (1942). [4] Р. М. Флид, М. Я. Кога ЖФХ, **24**, 1409 (1950); Cl. Herbo, J. Chim. Phys., **47**, 445 (1950). [5] А. А. Бала дин, ЖОХ, **12**, 150 (1942). [6] А. А. Баландин, Вестн. Московск. унив., № 4, (1957). [7] А. А. Баландин, ЖФХ, **31**, 745 (1957). [8] А. А. Баландин, Уч. з Московск. унив., **B.175**, 104 (1956). [9] P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc., **79**, 46 (1957). [10] А. А. Баландин, Ю. К. Юрьев, ЖФХ, **5**, 393 (1934). [11] Cl. Herb Bull. soc. chim. Belg., **54**, 203 (1945). [12] А. А. Баландин, Усп. химии, **4**, 1004 (193

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. АМЕЛИНА, Е. Е. СЕГАЛОВА и академик П. А. РЕБИНДЕР

О РАЗЛИЧИЯХ ВО ВРЕМЕНИ ОКОНЧАНИЯ ГИДРАТАЦИИ И ДОСТИЖЕНИЯ НАИБОЛЬШЕЙ ПРОЧНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ В СУСПЕНЗИЯХ ПОЛУВОДНОГО ГИПСА

Часто принимают ([1]), что гидратация в процессе твердения минеральных кущих веществ должна заканчиваться раньше, чем достигается максимальная прочность твердеющего материала. Это находится в соответствии с взглями А. А. Байкова на процессы твердения, согласно которым возникновение камня является результатом перекристаллизации геля в поликристаллический сросток. Однако параллельные измерения кинетики твердения и гидратации различных образцов полуводного гипса, проведенные В. Кунцевичем, Я. Л. Забежинским, В. Б. Ратиновым и др. ([2-4]), а также П. А. Ребиндером с сотр. ([5,6]), показали, что окончания этих процессов практически совпадают во времени, а длительное твердение образцов гипса в действительности объясняется повышением прочности кристаллизационной структуры гипса при высыхании.

Более детальное исследование этого вопроса, проведенное нами для суспензий α- и β-полуводного гипса различных дисперсностей при различной величине водо-твердого отношения (B/T), показало, что в общем случае нарастание прочности заканчивается до окончания гидратации, разница между продолжительностью гидратации и твердения зависит от условий опыта. Исследования проводились на суспензиях, твердая фаза которых состояла из 30% полуводного гипса и 70% тонко молотого кварцевого песка с условной удельной поверхностью, определенной на приборе Товарова, 3600 см²/г.

Кинетика структурообразования исследовалась при помощи конического пластометра ([7]). Изучение кинетики гидратации проводилось на тех же суспензиях в калориметре с автоматически регулируемой адиабатной оболочкой ([8]).

На рис. 1 в качестве примера приведены результаты этих опытов, полученные для α-полуводного гипса двух различных дисперсностей. Из рис. 1 видно, что максимальная прочность кристаллизационной структуры достигается значительно раньше, чем заканчивается гидратация полуводного гипса. Нарастание прочности, связанное с выкристаллизовыванием основной части двугидрата, сменяется остановкой в росте прочности (рис. 1 *а*), а при высокой дисперсности исходного полугидрата — и спадом прочности еще до окончания гидратации (рис. 1 *б*).

Несовпадение во времени окончания гидратации и структурообразования характеризуется относительным уменьшением времени достижения структурой наибольшей прочности τ_m по сравнению с временем полной гидратации τ_H: $h = \frac{\tau_H - \tau_m}{\tau_H}$. Чем больше h, тем раньше (если рассматривать время в долях от времени полной гидратации) в процессе выкристаллизовывания новообразований прекращается нарастание прочности или даже наблюдается ее спад. Следует отметить, что особенно резко наличие спада

прочности в процессе выкристаллизовывания новообразований проявля
в суспензиях окиси кальция при ее гидратационном твердении ([9]).

Эти явления объясняются частичным разрушением кристаллизац
ной структуры по наиболее слабым ее участкам под влиянием напряже
возникающих в процессе направленного роста кристаллов, спаян
между собой прочными контактами срастания и образующих каркас крис
лизационной структуры ([10,11]). Обрастание такого каркаса приво
с одной стороны, к упрочнению структуры за счет увеличения разме
составляющих ее кристал
ков, а с другой — к поя
нию внутренних растяги
щих напряжений, вызы
щих разрушение струк
и снижение ее прочно
Эти два процесса — упро
ние и разрушение — пр
кают одновременно и п
крывают друг друга. В зави
мости от того, какой про
преобладает, может наб
даться непрерывное нара
ние прочности вплоть до ок
чания гидратации, что и и
ло место в упомянутых вы

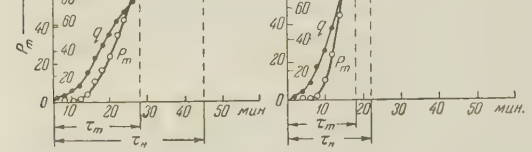


Рис. 1. Кинетика структурообразования (P_m) и кинетика гидратации (q) по тепловыделению для суспензий α-полуводного гипса при $B/T = 0{,}4$, $t = 18°$ С. Условная удельная поверхность исходного полугидрата: *а* — 3000 см²/г; *б* — 9700 см²/г

работах ([2-4]), прекращение нарастания прочности (рис. 1*а*) или даже
падение (рис. 1*б*) еще до окончания гидратации.

Поскольку внутренние напряжения связаны с ростом кристаллов,
ставляющих структуру твердения, то они должны быть тем сильнее и

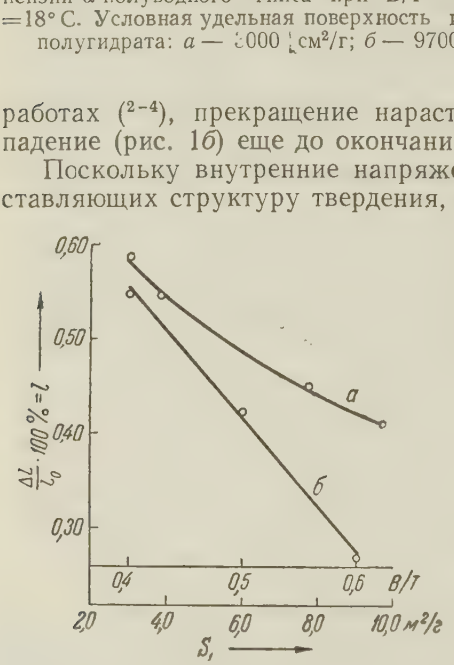


Рис. 2. Зависимость величины относительных линейных расширений образцов α-полуводного гипса от: *а* — дисперсности исходного полугидрата ($B/T = 0{,}4$), *б* — величины B/T ($S_1 = 3900$ см²/г), $t = 22°$С. Состав твердой фазы суспензии: 30% полуводного гипса и 70% молотого кварцевого песка

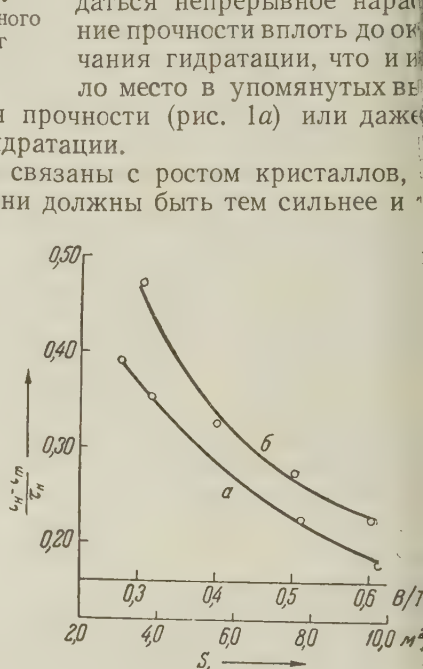


Рис. 3. Зависимость $h = \frac{\tau_H - \tau}{\tau_H}$ для суспензий α-полуводного гипса *а* — дисперсности исходного полугид ($B/T = 0{,}4$), *б* — величины B/T ($S_1 = 3900$ см²/г), $t = 18°$С

раньше проявляться, чем ниже дисперсность исходного полугидрата, к
в системе относительно меньшее время поддерживаются и медленнее
станавливаются высокие пересыщения, при которых происходит форм
вание кристаллизационного каркаса. В этом случае создаются более бл
приятные условия для роста кристаллов, составляющих этот каркас.
этому растягивающие напряжения должны быть резче выражены п

ньших дисперсностях исходного вяжущего. Аналогичное действие на величину напряжений должна оказывать и величина B/T, так как с уменьшением B/T уменьшается пористость структуры и создаются большие препятствия для свободного роста кристаллов. Внешним проявлением внутренних напряжений, развивающихся в структуре при ее формировании является расширение, которым всегда в большей или меньшей степени сопровождается твердение вяжущих. Расширение растет с ростом внутренних напряжений, а потому оно должно увеличиваться с уменьшением исходной удельной поверхности вяжущего и B/T. Действительно, проведенное нами исследование линейных расширений образцов α-полуводного гипса при различной удельной поверхности исходного полугидрата и различном B/T показало, что относительная величина их расширений находится в обратной зависимости от указанных величин (рис. 2).

Таблица 1

S_1, см²/г	$\frac{(P_m)_H-(P_m)_3}{(P_m)_H}$	
	$B/T=0,4$	$B/T=0,6$
3000	0,09	0,31
3900	0,12	0,37
7700	0,13	0,44
9700	0,14	0,46

Примечание. $(P_m)_H$ — прочность структуры к концу гидратации, $(P_m)_3$ — прочность структуры к 3 суткам.

Наблюдаемое несовпадение во времени конца гидратации и достижения структурой наибольшей прочности является также результатом действия растягивающих напряжений. Поэтому величина h, характеризующая это несовпадение, должна зависеть от исходной удельной поверхности и B/T так же, как и расширение. Это подтверждается данными, представленными на рис. 3.

Необходимо отличать остановку в нарастании прочности или падение последней, происходящее в процессе выкристаллизовывания новообразований, от снижения прочности, происходящего после окончания гидратации в результате процессов перекристаллизации, которые приводят к растворению термодинамически неравновесных кристаллизационных контактов. В исследуемых нами образцах падение прочности вследствие растворения контактов также имеет место, но проявляется только при более длительном исследовании прочности образцов, хранящихся во влажных условиях. В противоположность ранее рассмотренным явлениям, падение прочности за счет растворения кристаллизационных контактов происходит тем сильнее, чем выше дисперсность исходного вяжущего и чем выше B/T (табл. 1), что согласуется с опубликованными ранее работами ([10],[12]).

Институт физической химии
Академии наук СССР

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Байков, Собрание трудов, 5, Изд. АН СССР, 1948. [2] О. В. Кунцевич, Тр. совещ. по химии цемента, М., 1956. [3] О. В. Кунцевич, П. Е. Александров и др., ДАН, **104**, № 4 (1955). [4] В. Б. Ратинов, Я. Л. Забежинский, Т. И. Розенберг, Сборн. тр. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. железобетона, вып. 3, 1957. [5] В. Н. Измайлова, Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, ДАН, 107, № 3 (1956). [6] З. Н. Маркина, Ежи Стоклоса, Колл. журн., **21**, № 6 (1959). [7] Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, О. И. Лукьянова, Вестн. Московск. унив., № 2 (1954). [8] В. Ф. Киселев, Тр. совещ. по химии цемента, М., 1956; О. И. Лукьянова, Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Колл. журн., **19**, № 4 (1957). [9] Е. Е. Сегалова, С. И. Конторович, П. А. Ребиндер, ДАН, **129**, № 6 (1959). [10] Е. С. Соловьева, Е. Е. Сегалова, Колл. журн., **20**, № 5 (1958). [11] Е. Е. Сегалова, С. И. Конторович, П. А. Ребиндер, Колл. журн., **22**, № 1 (1960). [12] В. Н. Измайлова, Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, ДАН, **110**, № 5 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМ

Э. Х. ЕНИКЕЕВ, А. В. КРЫЛОВА, Л. Д. КУЗНЕЦОВ, С. С. ЛАЧИНОВ
и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

РАБОТА ВЫХОДА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЖЕЛЕЗНЫХ КОНТАКТОВ АММИАЧНОГО СИНТЕЗА

Промышленное производство аммиака основано на использовании лезных катализаторов, в которые для повышения активности и устойч сти вводят окись калия и окись алюминия. Несмотря на многочислен исследования, химическое состояние и механизм действия добавок в р тающем контакте до сих пор окончательно не выяснены. Это в еще боль мере относится к другим добавкам (CaO, SiO_2), при помощи которых в пос

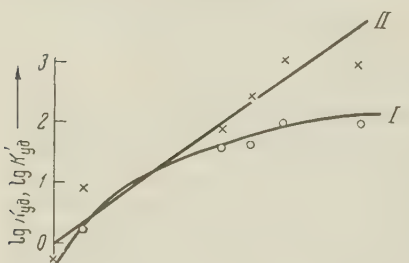


Рис. 1. Зависимость удельных каталитических активностей K (*I*) и K' (*II*) от изменения начальной работы выхода

нее время удалось значительно у шить аммиачные катализаторы (1) ряде теоретических исследований, явившихся в литературе (2), каталити кую активность и адсорбционную собность полупроводников и метал связывают с работой выхода элек нов. Э. Х. Еникеевым, Л. Я. Ма лис и С. З. Рогинским для NiO и (3) была установлена непосредствен связь между изменением работы вы да и изменением энергии актива катализа и хемосорбции, вызванн введением различных модифицирую добавок. Для металлических катал торов подобных экспериментальных бот почти нет. Поэтому представл интерес сопоставить изменение работы выхода с каталитической ак ностью модифицированных железных катализаторов синтеза аммиака.

Работа выхода электронов φ определялась по контактной разности тенциалов, измеренной методом вибрирующего конденсатора (3) с точнос 0,01 эв. Воспроизводимость измерений в различных опытах составл $\pm 0{,}05$ эв. Для установления прямой связи $\Delta\varphi$ с каталитической акти стью желательно проведение измерений в условиях катализа, однако в ма жесткие условия процесса синтеза аммиака (высокая температура, ление) пока не позволяют это осуществить. Для определения работы вы брались пассивированные образцы после определения их активности в лонке. Катализаторы измельчались в тонкий порошок в атмосфере аз Тренировка производилась нагреванием в вакууме или в атмосфере вод да при температуре 320—340° в описанной ранее специальной ячейке Конструкция прибора обеспечивала идентичность условий тренировк сводила к минимуму влияние колебаний отсчетного электрода на изме мую величину. Работа выхода всех пассивированных катализаторов на духе была одинакова, и различия между образцами появлялись тол после тренировки; это дает основание полагать, что с основной части пов ности кислород был удален. В табл. 1 приведены значения величины

актной разности потенциалов $V_к$, т. е. разности работ выхода данного образца и стандартного золотого электрода, и величины $\Delta\varphi$, представляющей изменение работы выхода различных промотированных катализаторов по отношению к работе выхода непромотированного катализатора.

Образцы катализаторов готовились в производственных условиях методом окислительной плавки железа с введением различных добавок. Хи-

Таблица 1

Каталитическая активность и работа выхода электрона промотированных железных катализаторов *

№ образца	Хим. состав в % до восстановления**						Объемная скорость, $час^{-1}$***	NH_3, %***	Общ. поверхн. S, $\frac{м^2}{г}$	Условн. поверхн. свободн. железа, S_{Fe}, $\frac{м^2}{г}$	Удельн. константы скорости, $атм^{0,5} \cdot час^{-1} м^{-2}$		Контакт. разность потенциалов $V_к$, в	Изменение работы выхода при введении добавок $-\Delta\varphi$, эв
	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	CaO	SiO_2					$K_{уд}=\frac{K}{S}$	$K'_{уд}=\frac{K}{S_{Fe}}$		
1	25,2	74,1	0,2 (примесь)	—	—	—	14500	0,25	0,5	0,325****	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$4,3 \cdot 10^{-1}$	−0,5	0
2	37,2	52,1	10,2	—	—	—	14800	3,6	17	3,9	1,8	7,95	−0,3	0,2
3	22,1	75,1	0,3 (примесь)	2,0	—	—	15000	3,5	0,7	0,35	4,3·10	8,6·10	+0,6	1,1
4	25,0	66,95	4,8	2,3	0,3 (примесь)	0,15 (примесь)	30000	11,0	11,0	2,2	5,5·10	$2,7 \cdot 10^2$	+0,8	1,3
5	30,8	59,7	3,2	0,9	4,0	0,9	29600	16,4	13,0	1,04	$1,1 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^2$	+1,0	1,5
6	39,3	54,4	3,1	0,7	2,0	—	30000	17,8	12,0	1,44	$1,3 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$	+1,5	2,0

* Нами была исследована также каталитическая активность и работа выхода железа армко. Стружка армко с общей поверхностью 1 $м^2$ при 550°, 300 атм, и объемной скорости 15000 $час^{-1}$ практически не обладала каталитической активностью; образец имел наибольшую величину работы выхода.

** Около 0,5% в каждом образце составляли прочие примеси: MgO, MnO, P_2O_5, SO_3, Cr_2O_3, NiO и др.

*** Условия испытания: p=300 атм., T=400°.

**** Величина S_{Fe} для этого образца не определялась. В таблице приведено значение S_{Fe} по литературным данным (7) для катализатора близкого химического состава.

мический состав исследованных катализаторов до восстановления представлен в левой части табл. 1. Активность образцов определялась проточным методом в пятиканальной колонке высокого давления (4), в которую загружалось по 1—2 мл каждого образца катализатора зернением 2—3 мм. Перед испытанием активности проводилось восстановление катализаторов при давлении 100 атм. азото-водородной смесью стехиометрического состава (объемная скорость 30000 $час^{-1}$) методом ступенчатого подъема температуры. Восстановление заканчивалось 2-часовой выдержкой катализатора при температуре 550°. Общая продолжительность восстановления составляла 32 часа. Определение процента аммиака в газовой смеси проводилось при давлении 300 атм., температуре 350—550° и объемных скоростях 15000—30000 $час^{-1}$. После испытания активности образцы катализаторов пассивировались в токе азота с содержанием 0,1% кислорода при комнатной температуре. Общая поверхность пассивированных образцов ($S_{общ}$) определялась методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. По хемосорбции окиси углерода при —78° (5) определялась условная величина части поверхности, свободной от промоторов (S_{Fe}, см. табл. 1) *.

Каталитическая активность образцов представлена в табл. 1 в виде константы скорости реакции, вычисленной из процента аммиака на выходе из колонки по уравнению Темкина (6) и отнесенной к единице общей поверх-

* Такое толкование S_{Fe}, рассчитанного по пределу насыщения $CO_{хем}$, условно, но оно дает представление о емкости поверхности по хемосорбции N_2. Измерения поверхности были выполнены В. Н. Шишковой, за что авторы выражают ей благодарность.

ности: $K_{уд} = K/S_{общ}$ и к единице условной поверхности железа, свобод от промоторов: $K'_{уд} = K/S_{Fe}$. Из таблицы видно, что при введении окиси алюминия, которая ранее считалась только стабилизирующей месью (образец 2), удельная каталитическая активность $K_{уд}$ несколько личивается по сравнению с непромотированным катализатором (образе Этому изменению активности соответствует незначительное уменьше работы выхода (0,2 эв). Добавка 2% окиси калия (образец 3) увели вает каталитическую активность в 150 раз. Работа выхода при з уменьшается на 1,1 эв. Активность дважды промотированного катали тора (образец 4), содержащего 2,3% K_2O и 4,8% Al_2O_3 возросла в 200 а работа выхода уменьшилась на 1,3 эв. Прибавление CaO (об зец 6) $CaO + SiO_2$ (образец 5) еще больше увеличивает каталитичес активность и уменьшает работу выхода.

На рис. 1 показан сильный плавный рост $\lg K_{уд}$ с понижением раб выхода электронов (*I*). Крайние образцы отличаются на 2 эв по работе вых и в 450 раз по удельной каталитической активности. Ввиду того, что емкос хемосорбции N_2 на 1 см^2 поверхности катализатора при промотирова падает, представляло интерес сопоставление работы выхода с удель каталитической активностью, отнесенной к условной единице желез поверхности. На том же рисунке *II* показывает изменение величины $\lg K$ с изменением $\Delta\varphi$. Диапазон изменения $K'_{уд}$ приближается к 4 порядк причем полученную зависимость можно представить прямой линией *

При постоянных температуре и K_0 в уравнении Аррениуса измене каталитической активности для различных образцов связано с изменени энергии активации уравнением

$$j\Delta \lg K'_{уд} = \Delta E.$$

По полученным экспериментальным данным

$$j\Delta \lg K'_{уд} = \alpha\Delta\varphi,$$

следовательно, можно ожидать, что

$$\Delta E = \alpha\Delta\varphi.$$

Наиболее надежные значения энергии активации имеются для катали торов 1 и 4 табл. 1. E изменяется от 65 ± 4 ккал/моль (образец до 40 ± 2 ккал/моль (образец 4), т. е. $\Delta E_{кин1,4} \sim 25$ ккал/моль. Изме ние работы выхода $\Delta\varphi_{1,4} = \varphi_4 - \varphi_1 = 1{,}3$ эв. Переводя электронволь в килокалории на моль, получаем $\Delta E_{эл}$ около 30 ккал/моль, что близко $\Delta E_{кин\ 1,4}$, т. е. в уравнении (3) $\alpha \sim 1$. Таким образом, изменение энер активации при изменении работы выхода больше эффектов, ожидаем по теории Будара для металлов, и соответствует эффектам, теоретичес полученным для полупроводников ([8]).

Величина коэффициента α, определенная по наклону прямой *II* рис. значительно меньше 1 ($\alpha' = 0{,}26$), что может быть объяснено налич компенсационного эффекта или недостаточной точностью использован значений $E_{кин\,1}$ и $E_{кин\,4}$. Для более глубокого понимания связи катали ческой активности и работы выхода необходимо исследование больше числа катализаторов и проведение измерений φ в условиях катали Количественное сопоставление $\Delta E_{кин}$ и $\Delta E_{эл}$ и оценка величины комп сационного эффекта требуют более тщательного измерения энер активации.

---

* Для окончательного установления характера зависимости $\lg K' - (-\Delta\varphi)$ не ходимо исследование большего числа катализаторов, которое нами в настоящее врем проводится.

Несмотря на отмеченные пробелы, данные излагаемой работы показы-
от близкий к экспоненциальному рост константы скорости синтеза аммиа-
отнесенной к условной единице свободной железной поверхности,
уменьшением работы выхода на железных промотированных катализа-
ах

$$K'_{\text{уд. промот.}} = K'_{\text{уд. непромот}} \exp(-\alpha\Delta\varphi).$$

По-видимому, уменьшение φ в первую очередь влияет на E реакции,
еньшая последнюю. Это говорит в пользу электронного механизма дей-
вия добавок и объясняет причину преимущества 3- и 4-компонентных
тализаторов.

Более детальный разбор механизма действия добавок выходит за рамки
стоящего сообщения.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
21 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. С. Лачинов, Л. Д. Кузнецов и др., Проблемы кинетики и катализа, **10**
60); A. Nielsen, H. Bohlbro, J. Am. Chem. Soc., **74**, 965 (1952). [2] M. Bou-
rt, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3556 (1952).; J. H. de Boer, Adv. in Catalysis, **8** (1956).
. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, **130**, № 4,
960). [4] Л. Д. Кузнецов, С. С. Лачинов, ЖФХ, **33**, № 11 (1959). [5] S. Bru-
uer, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1732 (1940). [6] М. И. Темкин,
м. наука и пром., № 2, 219 (1957). [7] Catalysis, ed. P. H. Emmett, **3**, 1955, p. 283.
С. З. Рогинский, ДАН, **126**, № 4, 817 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМ

Л. А. ЖАРКОВА, член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ, Т. Н. РЕЗУХИНА и Ю. П. СИМАНОВ

РАВНОВЕСИЕ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА С ВОДОРОДОМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $PbWO_4$

Равновесие вольфрамата свинца изучалось при помощи циркуляц ного метода, подробно описанного в литературе ([1-6]).

Вольфрамат свинца приготавливался осаждением раствора K_2 раствором $Pb(CH_3COO)_2$ в стехиометрических соотношениях. Исход соли марки ч. д. а. предварительно очищались перекристаллизацией. лученный осадок $PbWO_4$ тщательно промывался, высушивался и прок вался при 800—900° С. Анализ препарата, проведенный по Гиллебран Ленделю ([7]), с точностью 0,5% подтвердил состав, отвечающий форм $PbWO_4$. Водород для восстановления получался электролизом 20% рас ра NaOH.

Определенная навеска $PbWO_4$ в фарфоровой лодочке помещалась в к цевый реактор. Реактор находился в трубчатой печи, температура кото поддерживалась постоянной с точностью $\pm 1°$. Температура измерял при помощи платина-платинородиевой термопары, предварительно о либровании по температурам плавления химически чистых металло солей.

Давление пара воды задавалось температурой сатуратора с бидисти рованной водой, помещенного в ультратермостат. Температура ультра мостата поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0{,}05°$. Суммарное да ние измерялось при помощи ртутного манометра с точностью $\pm 0{,}1$ мм. К станта равновесия вычислялась по формуле $K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$. Валовой сос продуктов восстановления определялся по убыли веса препарата или объему израсходованного водорода. Для определения фазового сост проводилось рентгенографическое исследование продуктов восстановле по методу Дебая в камере с диаметром 57 мм на медном аноде.

Восстановление вольфрамата свинца идет в четыре стадии

$$10\ PbWO_4 + H_2 = 10\ PbWO_{3,9} + H_2O;$$

$$^{50}/_{59}\ PbWO_{3,9} + H_2 = {}^{50}/_{59}\ Pb + {}^{50}/_{59}\ WO_{2,72} + H_2O;$$

$$^{50}/_{36}\ WO_{2,72} + H_2 = {}^{50}/_{36}\ WO_2 + H_2O;$$

$$^{1}/_{2}\ WO_2 + H_2 = {}^{1}/_{2}\ W + H_2O.$$

Следует отметить, что восстановление $PbWO_4$ до $PbWO_{3,9}$ мы считаем с дией лишь формально, поскольку мы учитываем соответствующий учас изотермы при расчете термодинамических характеристик $PbWO_4$. Фак чески же нам не удалось заметить каких-либо изменений в структуре п парата при убыли кислорода $\sim 0{,}1$ атома. Кроме того, константы рав весия на этом участке довольно высоки и резко падают с составом, что пр ставляет значительные трудности при их измерении. Поэтому этот учас изотермы не был изучен так подробно, как другие.

При подсчете суммарных термодинамических характеристик полного сстановления $PbWO_4$ можно учесть первый участок путем интегрирования $\lg K_{pI}$ по числу атомов кислорода n в интервале $n = 4—3{,}9$

$$\frac{\Delta Z_I^0}{4{,}576T} = -\int_{4}^{3{,}9} \lg K_{pI}\, dn.$$

алая точность полученных нами высоких значений констант равновесия указанном интервале n позволяет провести интегрирование по прямой ли, что то же самое, использовать значение K_p по интерполяционной

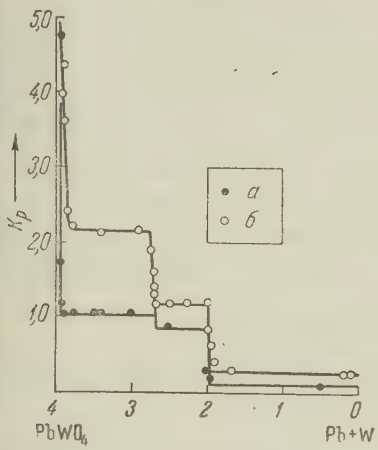


Рис. 1. Изотермы восстановления $PbWO_4$ для температур: $a = 675°$; $в — 825°$

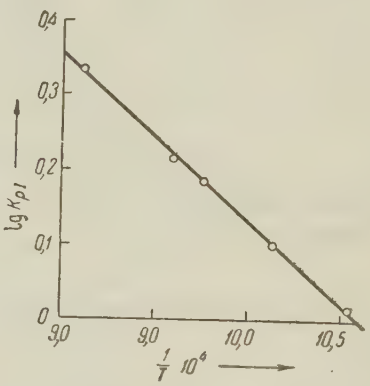


Рис. 2. Зависимость $\lg K_p$ от $1/T$ для второй стадии восстановления $PbWO_4$

рямой для середины интервала n и заменить наклонную прямую эквивалентной ступенью. Берем значения $\lg K_{pI}$ для $n = 3{,}95$ по прямой $\lg K_{pI} = f(n)$, построенной графическим приближением: $t = 825°$, $\lg K_{pI} = 0{,}763$; $t = 675°$, $\lg K_{pI} = 0{,}672$.

Уравнение прямой, проходящей через две точки, имеет вид:

$$\lg K_{pI} = -633{,}6\, T^{-1} + 1{,}3404. \qquad (1)$$

На второй стадии восстановления получается металлический свинец окисел вольфрама $WO_{2.72}$, на третьей и четвертой стадиях восстанавливаются окислы вольфрама. В табл. 1 дается зависимость константы

Таблица 1

Валовой состав препарата	K_p при 825°	K_p при 675°	Валовой состав препарата	K_p при 825°	K_p при 675°
$PbWO_{3,98}$	10,2	9,9	$PbWO_{2,72}$	1,38	
$PbWO_{3,96}$	8,9	8,8	$PbWO_{2,72}$	1,34	
$PbWO_{3,95}$	6,5	4,7	$PbWO_{2,72}$	1,218	
$PbWO_{3,95}$	5,2	4,77	$PbWO_{2,5}$	1,211	
$PbWO_{3,93}$	4,4	1,76	$PbWO_{2,25}$	1,209	
$PbWO_{3,92}$	3,98	1,25	$PbWO_{2,0}$	1,201	0,3520
$PbWO_{3,90}$	3,6	1,06	$PbWO_{2,0}$	0,7611	0,293
$PbWO_{3,8}$	2,2	1,04	$PbWO_{2,0}$	0,6365	0,242
$PbWO_{3,5}$	2,1	1,03	$PbWO_{2,0}$	0,4448	0,216
$PbWO_{2,9}$	2,2	1,03	$PbWO_{1,7}$	0,3345	0,1790
$PbWO_{2,75}$	1,91	0,898	$PbWO_{0,5}$		0,1558
$PbWO_{2,73}$	1,88	0,87	$PbWO_{0,13}$	0,3394	
$PbWO_{2,73}$	1,63		$PbWO_{0,1}$	0,3402	

равновесия от валового состава продуктов восстановления. Эта же зависимость представлена на рис. 1.

В табл. 2 и на рис. 2 дается зависимость константы равновесия от температуры для второй стадии восстановления вольфрамата свинца. Данные табл. 2 с точностью $\pm 0{,}5\%$ охватываются уравнением

Таблица 2

Т-ра, °С	$K_{p\,ср.}$	$K_{p\,выч.}$
825	2,16	2,16
770	1,64	1,68
751	1,53	1,53
713	1,28	1,275
675	1,04	1,035

$$\lg K_{pII} = -2227{,}5\,T^{-1} + 2{,}3635.$$

Для третьей и четвертой стадий мы использовали уравнения, данные в работе И. А. Васильевой и др. ([6]), так как наши данные по восстановлению и данные рентгенофазового анализа в пределах ошибок опыта совпадают с данными Васильевой:

$$\lg K_{pIII} = \lg p_{H_2O}/p_{H_2} = -904{,}83\,T^{-1} + 0{,}90642;$$
$$\lg K_{pIV} = \lg p_{H_2O}/p_{H_2} = -2325\,T^{-1} + 1{,}650.$$

Объединяя уравнения I, II, III и IV, получаем для реакции полного восстановления $PbWO_4$:

$$PbWO_4 + 4H_2 = Pb_{ж} + W + 4H_2O;$$
$$\lg K_{pV} = 0{,}1\lg K_{pI} + 1{,}18\lg K_{pII} + 0{,}72\lg K_{pIII} + 2\lg K_{pIV};$$
$$\lg K_{pV} = -8054\,T^{-1} + 6{,}8756,$$

откуда

$$\Delta Z^0_V = 36568 - 31{,}4558\,T.$$

Комбинируя реакцию (5) с реакцией образования водяного пара

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O,$$

получаем для реакции образования $PbWO_4$ из элементов

$$Pb_{ж} + W + 2O_2 = PbWO_4,$$
$$\Delta Z^0_{VII} = 4\Delta Z^0_{VI} - \Delta Z^0_V.$$

Для реакции образования водяного пара используем уравнение Чипмена

$$\Delta Z^0_T = -59251 + 0{,}871\,T\ln T - 7{,}5\cdot 10^{-5}\,T^2 + 408000\,T^{-1} + 6{,}8085\,T.$$

В табл. 3 приведены вычисленные значения ΔZ^0_V, ΔZ^0_{VII} и средний тепловой эффект реакции (7) для температур опыта.

Таблица

Т-ра, °К	ΔZ^0_V, кал/моль	ΔZ^0_{VII}, кал/моль	ΔH^0_V кал/м
973	+5962	−191762	
1023	+4388	−187648	
1073	+2816	−182616	−27
1123	+1243	−179123	

Для того чтобы рассчитать термодинамические характеристики при стандартных условиях для реакции:

$$Pb_{тв} + W + 2O_2 = PbWO_4, \qquad (8)$$

поступаем следующим образом. Учитывая зависимость теплоемкости от температуры для $Pb_{ж}$ и всех остальных участников реакции, рассчитываем термодинамические функции реакции (7) для температуры плавления свинца $T = 600{,}6°$ К.

$$c_{p\,Pb_{ж}} = 7{,}7633 - 0{,}73714\cdot 10^{-3}T \quad ([12])$$
$$c_{p\,PbWO_4} = 28{,}505 + 9{,}412\cdot 10^{-3}T \quad ([9])$$
$$c_{p\,O_2} = 7{,}52 + 0{,}81\cdot 10^{-3}T - 0{,}9\cdot 10^{5}T^{-2} \quad ([10])$$
$$c_{p\,W} = 5{,}74 + 0{,}76\cdot 10^{-3}T \quad ([10])$$

Для Δc_p имеем: $\Delta c_p = -0{,}038 + 7{,}769 \cdot 10^{-3}T + 1{,}8 \cdot 10^5 T^{-2}$.

Следовательно: $\Delta H_T^0 = \Delta H_0 - 0{,}038\,T + 3{,}884 \cdot 10^{-3}T^2 - 1{,}8 \cdot 10^5 T^{-1}$.

Подставляя найденное из опыта $\Delta H_T^0 = -273770$ для средней температуры опытов $T = 1048°$ К, находим $\Delta H_0 = -277824$. Далее, записываем выражение для ΔZ_T^0:

$$\Delta Z_T^0 = -277824 + 0{,}038\,T \ln T - 3{,}884 \cdot 10^{-3}T^2 - 0{,}9 \cdot 10^5 T^{-1} + IT,$$

где I — константа интегрирования, которую определяем, подставив не только опытных значений ΔZ_T^0. Получаем $I_{\text{средн}} = 92{,}19$.

Таким образом, получаем для реакции (7) при $T = 600{,}6°$ К: $\Delta Z_{600,6}^0 = -223734$ кал/моль; $\Delta H_{600,6}^0 = -276746$ кал/моль; $\Delta S_{600,6}^0 = -88{,}26$ кал/моль·град.

Переходим к $Pb_{тв}$, взяв по ([11]) для плавления $\Delta H = 1220$ кал/моль; $\Delta S = 2{,}03$ кал/моль · град.

Получаем для реакции (8) при 600,6° К $\Delta H_{600,6}^0 = -275526$ кал/моль; $\Delta S_{600,6}^0 = -86{,}23$ кал/моль · град; $\Delta Z_{600,6}^0 = -223734$ кал/моль.

Теперь переходим к температуре 298° К. Теплоемкость всех участников реакции, кроме $Pb_{тв}$, остаются теми же. Для $Pb_{тв}$ берем

$$c_{p\,Pb_{тв}} = 5{,}640 + 2{,}30 \cdot 10^{-3}T \quad ([12]).$$

Дальнейший расчет проводился по приведенной выше схеме. В результате имеем для $PbWO_4$: $\Delta Z_{298}^0 = -250{,}0$ ккал/моль; $\Delta H_{298}^0 = -277{,}0$ ккал/моль; $\Delta S_{298}^0 = -89{,}48$ кал/моль · град.

Приняв энтропии участников реакции $Pb_{тв}$: $S_{298}^0 = 15{,}51$ ([10]); W: $S_{298}^0 = 8{,}00$ ([10]); O_2: $S_{298}^0 = 49{,}00$ ([10]).

Получаем для $PbWO_4$ $S_{298}^0 = 32{,}03$ кал/моль · град.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов, Вестн. Московск. ун-тов., 6, 103 (1949). [2] Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов, В. А. Морозова, ЖФХ, 25, 93 (1951). [3] Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов, Я. И. Герасимов, ЖФХ, 25, 305 (1951). [4] Т. Н. Резухина, Т. М. Дугачева, Ю. П. Симанов, ЖФХ, 31, 2206 (1957). [5] И. А. Васильева, Я. И. Герасимов и др., ЖФХ, 31, 825 (1957). [6] И. А. Васильева, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов, ЖФХ, 31, 682 (1957). [7] В. Гиллебранд, Г. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, Л., 1957. [8] J. Chipman, Trans. Am. Soc. Metals, 22, 385 (1934). [9] Л. А. Жаркова, Т. Н. Резухина, ЖФХ, 31, 278 (1957). [10] Краткий справочник физико-химических величин под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя, Л., 1957. [11] Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circ. N. B. S., 500, 1952. [12] T. B. Douglas, J. L. Dever, J. Am. Chem. Soc., 76, 4824 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМ

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ и В. А. КИРЬЯНОВ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ — РАСТВОР

Двойной электрический слой на границе металл — раствор играет ве ма существенную роль в электрохимических и коллоидных процесс Основные теоретические представления о строении диффузного двойн слоя на границе металл — раствор были сформулированы в работах Г Чепмена и Штерна ([1]). В ([2-4]) были предприняты попытки дальнейш усовершенствования теории двойного слоя путем учета ряда фактор не нашедших отражения в указанных выше работах.

Хотя теория Гуи — Штерна с хорошим приближением описывает сво ства двойного слоя в достаточно широком интервале потенциалов и ко центраций, игнорирование межионного взаимодействия, характерное д этой теории, приводит в ряде специфических случаев к расхождению с опытом ([5-8]). Это относится в особенности к опытным данным, касающи ся неравновесных процессов, происходящих в двойном слое.

Одной из возможных причин, вызывающих указанное расхожден теории с экспериментом, может являться, как это было подчеркну А. Н. Фрумкиным ([9]), игнорирование дискретной природы ионных слое Попытки теоретического развития идеи о дискретном строении заря в двойном слое были предприняты в работах Есина и Шихова, Эршле и Грэма ([2-4]).

Весьма существенным представляется также последовательно-стат стическое рассмотрение других аспектов проблемы учета межионного вза модействия в теории двойного слоя. В основе теории диффузного двойно слоя лежит предположение об одномерном характере слоя. Это означае что потенциал поля в двойном электрическом слое считается зависящим тол ко от расстояния до поверхности металла. Ясно, однако, что в действител ности межионное взаимодействие должно приводить к существованию н которой корреляции в пространственном расположении ионов в плоскостя параллельных поверхности металлического электрода. С другой сторон теория Гуи — Штерна оказывается применимой при таких концентрация раствора, когда, казалось бы, предположения, положенные в ее основ не могут быть справедливыми. Наконец, следует указать, что отсутств эффекта положительной адсорбции ионов на поверхность металла вбли точки нулевого заряда не может быть интерпретировано с точки зрения те рии Гуи.

Таким образом, хотя теория двойного слоя широко и успешно испол зуется в электрохимии и коллоидной химии, ее статистические основы границы применимости нельзя считать в сущности выясненными.

В настоящей работе нами делается попытка построения последовател но-статистической теории двойного слоя на границе раздела металл — электролит.

В основе указанного обобщения теории лежит метод коррелятивных фун ций, развитый Боголюбовым ([10,11]) и Борном и Грином ([12]). При описан границы раздела двух фаз необходимо обобщить этот метод на случай пр

ствия внешнего поля. При больших концентрациях раствора расчет модинамических характеристик диффузного двойного слоя может быть принципе осуществлен на основе «суперпозиционного приближения» ([10]). нако математические трудности становятся при этом весьма значительми.

Поэтому последовательное построение теории двойного электрического я возможно при наличии в исходных уравнениях малого параметра. лучае не слишком больших объемных концентраций раствора в качестве раметра разложения оказывается возможным принять безразмерную ичину $\varepsilon = v/r_d^3$, где v — удельный объем, а r_d — характеристическая на, зависящая от температуры и концентрации раствора. Методом конгурационного пространства ([10,11]) были найдены унарная и бинарная нкции распределения первого и второго приближения по параметру ε.

Не имея возможности привести здесь громоздкие выкладки ([12]), мы ограничимся лишь сводкой результатов.

Первое приближение приводит к обычной теории двойного слоя Гуи. этом приближении (приближение самосогласованного поля) центры ионов сполагаются во внешнем поле независимо друг от друга и среднее поле зависит от их взаимного расположения в плоскостях, параллельных гране раздела.

Это приближение получается из распределения Гиббса на основе двух новий: малости концентрации раствора $N \ll N_0$, где N_0 — число молекул створителя, и отсутствия корреляции между расположением ионов.

Указанные обстоятельства позволяют однозначно решить вопрос о согласованности уравнения Пуассона — Больцмана в теории двойного оя. Последнее, в отличие от аналогичного уравнения теории Гронвелла, Мсра и Зандведа для объемного раствора ([13]), является самосогласованным. Физические предпосылки, лежащие в основе рассматриваемого иближения, позволяют вместе с тем указать границы применимости обычно используемой теории диффузного двойного слоя.

Развитая общая теория двойного слоя, будучи последовательно статической, позволяет также принципиально учесть эффект корреляции онов при произвольном законе взаимодействия между ними. Этот эффект исывается вторым и последующими приближениями по параметру δ.

Вблизи точки нулевого заряда вычисления существенно упрощаются -за наличия второго малого параметра $\delta = e\varphi_0/kT$ (φ_0 — потенциал ектрода).

Учет корреляции в расположении ионов имеет основное значение в области, близкой к поверхности электрода $\left(x \ll \frac{1}{\varkappa}\right.$, где $1/\varkappa$ — эффективная толщина двойного слоя$\left.\right)$. При вычислении корреляции следует учитывать ебование эквипотенциальности поверхности металла, например путем едения сил изображения. Необходимо также учитывать конечный размер онов, ограничивающий их приближение к поверхности металла. Для упрощения расчетов мы считали, что ионы обоего сорта имеют одинаковые радиусы. Разложение коррелятивных функций первого и второго порядка ряд по степеням малых параметров теории — величинам ε и δ — позволило вычислить коррелятивные функции, определяющие вероятности взаимного расположения ионов, распределение средних концентраций и средней отности заряда и потенциала самосогласованного поля в двойном слое втором приближении (т. е. рассчитать поправки к теории диффузного ойного слоя Гуи). Оказалось при этом, что поправка к непосредственно меряемой на опыте характеристике двойного слоя — его емкости в симтричном электролите — точно равна нулю. В асимметричном электролиона отлична от нуля, но весьма мала. Этот расчет позволил понять, почему теория Гуи оправдывается на опыте с большой степенью точности, несмотря на то что концентрации в двойном слое не так малы, как это едполагается в указанной теории.

В работе была рассчитана также адсорбция ионов у электрода вб. точки нулевого заряда. В приближении Гуи положительный эффект адс ции отсутствует, так как число ионов отталкивающихся и притягивающи к металлической поверхности в среднем одинаково.

В следующем приближении необходимо принять во внимание силы бражения. Как оказывается, последние играют при этом весьма сущест ную роль, препятствуя накапливанию вблизи поверхности металла ис какого-либо одного знака.

В результате вычислений было показано, что и во втором приближе числа отталкивающихся и притягивающихся ионов в среднем равны ме собой. Поэтому эффект положительной адсорбции из-за электричес сил вблизи нулевой точки является чрезвычайно малым. Небольшой эф отрицательной адсорбции, наблюдаемый на опыте, связан, по-видимо с силами неэлектрического характера.

В полном виде работа будет напечатана в «Журнале физической хим

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
4 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Сборн. статей, Коагуляция коллоидов, М., 1936. [2] И. А. Есин, В. С. Шихо ЖФХ, 236 (1943). [3] Б. В. Эршлер, ЖФХ, **1946**, 20, 678. [4] D. C. Grahame, Chem. R **41**, 441 (1947); J. Am. Chem. Soc., **63**, 1207 (1941); **68**, 301 (1946); **71**, 2975 (1949); J. Ch Phys., **18**, 903 (1950). [5] И. А. Есин, Б. А. Марков, ЖФХ, **13**, 318 (1939). [6] З. А. Ио А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **18**, 268 (1944). [7] Graxford, Trans. Farad. Soc., **34**, 85 (19 [8] З. А. Иофа, Б. Устинский, Ф. Эйман, ЖФХ, **13**, 934 (1939). [9] А. Н. Фр кин, ЖФХ, **17**, 308 (1943); Phys. Zs. Sowjetunion, **4**, 256 (1933). [10] Н. Н. Боголюб Проблемы динамической теории в статистической физике, М., 1946. [11] Н. Н. Боголюб, Вестн. Московск. унив., 4—5, 115 (1955). [12] M. Born, H. S. Green, Proc. Roy. S A **188**, 10 (1946); Proc. Roy. Soc., A **189**, 455 (1947). [13] Gronwall, La M Sandwed, Phys. Zs., 22 (1928); A. N. Frumkin, The proceedings of the sec international congress of surface activity, **3**, 1958. D. P. Benton, F. Elton, ib R. Parsons, Trans. Faraday Soc., 51, 1518 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. М. САВИЦКИЙ и Ч. В. КОПЕЦКИЙ

К ВОПРОСУ О ПЛАСТИЧНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ПОЛИМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 10 XII 1959)

В 1950 году на основании подробного рассмотрения экспериментальных данных о полиморфных металлах одним из нас было установлено правило (1), согласно которому наиболее высокотемпературная модификация полиморфного металла должна быть самой пластичной, т. е. она должна иметь благоприятствующую пластической деформации кристаллическую структуру кубического типа, преимущественно гранецентрированную. Из установленного правила были выведены важные в теоретическом и практическом отношении следствия. В дальнейшем это правило было подтверждено рядом работ, посвященных изучению редких и новых металлов (2,3).

Табл. 1, в которой приведены полиморфные металлы с их кристаллическими структурами и температурами переходов одних модификаций в другие, иллюстрирует это правило (исключение составляет олово, высокотемпературная модификация которого имеет тетрагональную сложную решетку). Появление пластичных высокотемпературных модификаций объясняется, по-видимому, тем, что при всех фазовых переходах более устойчивыми при высоких температурах являются более простые и симметричные кристаллические структуры, так как они обладают меньшей свободной энергией и большей энтропией.

Можно предположить, что полиморфные видоизменения вещества обусловлены изменением электронных структур связанных атомов и соответствующими качественными изменениями межатомных связей с изменением температуры (4). Повышение температуры, по-видимому, приводит к возрастанию доли металлической связи. Электронное состояние связанных атомов металла, число свободных электронов на атом, или электронная концентрация, видимо, связаны с температурными изменениями. Различным электронным состояниям и различной электронной концентрации соответствуют разные полиморфные модификации.

Согласно зонной теории металлов число свободных электронов на атом данной полиморфной модификации, или электронная концентрация, определяет степень заполнения энергетических зон Бриллюэна, которые, в свою очередь, предопределяют выбор той или иной кристаллической структуры той полиморфной модификацией.

По теории Джонса (5) и Юм-Розери (6-9) предельная электронная концентрация, соответствующая точке, где поверхность Ферми касается первой энергетической зоны Бриллюэна (точка перегиба на кривой $N(E) = f(E)$) для гранецентрированной кубической структуры равна величине 1,36; для объемноцентрированной кубической 1,48; для структуры типа β-Mn 1,41 и для плотноупакованной гексагональной 1,75.

Из табл. 1 легко увидеть, что у полиморфных металлов, исключая кальций, стронций и олово, при понижении температуры полиморфные превращения происходят таким образом, что имеется определенная последовательность изменения кристаллических структур: К12(К8) → Г12 (сложная).

Понижение температуры ведет к возникновению плотноупакован гексагональной структуры или сложных структур вместо гранецентри ванной кубической или объемноцентрированной кубической структу Лишь у кальция и стронция структура Г12 устойчива при более высо температурах, чем структура К12; в десяти же случаях из 12 (скандий, л

Таблица

Полиморфные модификации металлов

Металл	Т-ра пл., °С	Кристаллическая структура модификаций					Т-ра пре вращ., °
		α	β	γ	δ	ε	
Кальций	851	К12	Г12	К8	—	—	350, 4
Стронций	770	К12	Г12	К8	—	—	248, 6
Скандий	1205	Г12	К12	—	—	—	?
Лантан	920	Г12	К12	—	—	—	260, 8
Церий	805	Г12	К12	—	—	—	754
Празеодим	935	Г12	К12	—	—	—	798
Неодим	1020	Г12	К12	—	—	—	868
Самарий	1050	Ромбоэдр.	Близкая К12	—	—	—	917
Титан	1680	Г12	К8	—	—	—	885
Цирконий	1857	Г12	К8	—	—	—	862
Гафний	2230	Г12	К8	—	—	—	1310
Уран	1133	Ромбич.	Тетраг. сложн.	К8	—	—	660, 76
Нептуний	640	Ромбич.	То же	К8	—	—	278, 54
Марганец	1244	Кубич. сложн.	Кубич. сложн.	К12	К8	—	727,1090,1
Железо	1530	К8	К8	К12	К8	—	910, 1405
Кобальт	1490	Г12	К12	—	—	—	350—47
Таллий	303	Г12	К12	—	—	—	230
Олово	232	Кубич. сложн. (типа алмаза)	Тетрагональн. (сложн.)	—	—	—	13—18
Родий	1960	К8	К12	—	—	—	1030
Плутоний	637	Монокл.	Неизв. сложн.	Ромб.	К12 (тетраг. гранецентр.)	К8	122,203,3 453, 47
Торий	1750	К12	К8	—	—	—	1400

Примечание. К12 — куб гранецентрированный, Г12 — плотноупакованн гексагональная решетка, К8 — куб объемноцентрированный.

тан, церий, празеодим, неодим, титан, цирконий, гафний, кобальт, та лий) структура Г12 устойчива при более низких температурах, чем стру тура К12 или К8. В остальных случаях при более низких температур устойчивы сложные структуры (β-Mn, α-Mn ромбические и другие), а п высоких — структуры К12 или К8.

Отсюда следует, что с понижением температуры кристаллическая стру тура полиморфных модификаций меняется так, что происходит послед вательное увеличение предельных электронных концентраций (исключен составляет последовательность изменения структур полиморфных модиф каций, наблюдаемая у кальция и стронция). При низких температурах усто чивы кристаллические структуры с более высокой предельной электронн концентрацией, в то время как высокотемпературные модификации обл дают меньшей предельной электронной концентрацией. Исходя из послед вательности изменения кристаллических структур полиморфных модиф каций металлов можно заключить, что полиморфное вещество при сниж нии температуры проходит через последовательный ряд состояний, харак ризующихся определенной электронной концентрацией. Эта электронн концентрация постоянно возрастает при снижении температуры и обусл

ает последовательное изменение кристаллических структур. Можно же заключить, что число свободных электронов на атом в полиморфных аллах возрастает с понижением температуры.

В некоторых случаях (марганец, железо, плутоний и торий) происходит ушение такой последовательности — при понижении температуры наи-ее высокотемпературная полиморфная модификация со структурой К8 редельной электронной концентрацией 1,48 переходит в модификацию труктурой К12 (предельная электронная концентрация 1,36). Это откло-ие становится понятным, если предположить, что при этих температурах изких к температурам плавления) электронная концентрация в полиморф-металле меньше 1,36 и близка к 1,0. При электронных концентрациях, зких к 1,0, гранецентрированная и объемноцентрированная кубические етки обладают одинаковой устойчивостью ([6-8]). Гранецентрированная бическая решетка предпочтительна при наличии сил, порождаемых екрытием электронных облаков ионов. При отсутствии перекрытия дпочтительна структура объемноцентрированного куба. По-видимому, тих металлов условия, ведущие к перекрытию электронных облаков, ественно изменяются с изменением температуры.

Таким образом, установленное правило пластичности высокотемпера-ных модификаций полиморфных металлов имеет глубокий физический ысл. Оно, по-видимому, указывает на тесную связь между полиморфиз-м и изменением электронной структуры атомов полиморфных металлов емпературой.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
1 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. М. Савицкий, ДАН, 73, № 5 (1950). [2] W. H. Zachariasen, Acta stallogr., 5, 5 (1952). [3] Е. М. Савицкий, Влияние температуры на механи-кие свойства металлов и сплавов, Изд. АН СССР, 1957. [4] Е. С. Макаров, Крис-лохимия простейших соединений урана, тория, плутония и нептуния, Изд. АН СССР, 8. [5] H. Jones, Proc. Phys, Soc., 49, 250 (1937). [6] В. Юм-Розери, Электроны еталлы, М., 1949. [7] В. Юм-Розери, Атомная теория для металлургов, М., 1955. . Юм-Розери, Г. В. Рейнор, Структура металлов и сплавов, М., 1959. . С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и др., Физическое металловеде-, М., 1955.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГ

А. Н. ДРЕМИН, П. Ф. ПОХИЛ и М. И. АРИФОВ

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ДЕТОНАЦИИ ТРОТИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 4 XI 1959)

При помощи метода, изложенного в работе ([1]), измерены параме детонационной волны тротила в плоскости Чепмена — Жуге с добавк алюминия и других веществ различной дисперсности. В табл. 1 приве экспериментальные данные и для сравнения значения параметров дет ционной волны чистого тротила ([1]) при плотности, которую он имеет в рядах с алюминием, кварцевым песком (SiO_2) и вольфрамом. Если доба ведет себя в детонационной волне инертно, то ее влияние на параметры тонации должно целиком определяться ее ф ческими свойствами, такими как плотность, лоемкость, теплопроводность и пр.

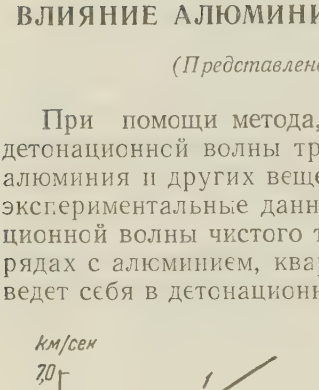


Рис. 1. Зависимость скорости детонации от плотности заряда для чистого тротила (*1*) и тротила с содержанием 15% SiO_2 (*2*)

Большое внимание в работе уделялось мерам частиц добавки. Частицы больше о деленного размера не полностью прогреваю меньше поглощают тепло и в результате их я яние будет меньше влияния более мелких тиц. Если известно время реакции τ и темпе туропроводность материала частиц добавки можно оценить размеры частиц l, которые дут прогревать, $l \sim \sqrt{\tau\lambda}$. В интервале вре реакции 10^{-6}—10^{-8} сек. величина прогревае металлических частиц изменяется от 10 до для непроводников (SiO_2) от 0,5 — 1,0 до 0, 0,05 μ. (В расчетах использовались тепло водности материалов в условиях, близки нормальным.)

Таким образом, можно считать, что добавки SiO_2 использованных ра ров и алюминия со средним размером частиц (80 и 270 μ) не прогреваю а значит и не реагируют, т. е. ведут себя инертно. Вольфрам если и про вается, то в силу малой теплоемкости (0,035 кал/г-град) поглощает не чительное количество энергии, а так как его температура плавления д при атмосферном давлении равна 3370°, то можно считать, что и он та ведет себя инертно. Потери энергии, идущие на сжатие добавок, невел (для 15% добавки) и снижают параметры детонационной волны не б чем на 1—3%. Исключение составляет песок с его аномальной сжимаемо (см. ниже). Если придерживаться представления, что частицы добавк успевают полностью прогреться в зоне реакции детонационной волны при увеличении их размеров должно уменьшаться их влияние. Дан приведенные в табл. 1, подтверждают это. Влияние частиц постоянных меров уменьшается с увеличением плотности заряда, так как при этом ум шается время химической реакции ([2]).

Неожиданным оказалось увеличение влияния на параметры детонац ной волны SiO_2. Чтобы выяснить поведение SiO_2, была определена з симость скорости детонации тротила, смешанного с мелким SiO_2, от пло

зарядов из этой смеси (см. рис. 1). Оказалось, что эта зависимость имеет кий излом приблизительно при плотности 1,54 г/см³. По-видимому, при м происходит переход SiO_2 из одной модификации в другую, причем имаемость первой модификации растет с ростом давления (аномальна), торой — уменьшается. Увеличение влияния SiO_2 в наших опытах следует ъяснить увеличением его сжимаемости.

Таблица 1

Параметры детонационной волны тротила с 15% различных добавок

бавка	Плотность частиц добавки, г/см³	Размер частиц добавки, μ	Плотность смесевого заряда ρ_1, г/см³	Плотность тротила в заряде ρ_0, г/см³	Скорость детонации D, км/сек	Скорость продуктов взрыва, u, км/сек	Давление $P \cdot 10^9$ бар
	2,70	0,2	1,49	1,38	5,75	1,27	109
	2,70	80	1,49	1,38	6,20	1,45	134
	2,70	270	1,49	1,38	6,27	1,47	137
O_2	2,70	Пудра*	1,49	1,38	5,98	1,51	135
O_2	2,70	270	1,49	1,38	6,27	1,53	143
	19,1	0,4	1,49	1,28	5,68	1,33	113
	2,70	0,2	1,69	1,59	6,76	1,71	196
	2,70	270	1,69	1,59	6,84	1,73	200
O_2	2,70	Пудра	1,69	1,59	6,45	1,60	173
O_2	2,70	270	1,69	1,59	6,64	1,64	183
	19,1	0,4	1,84	1,59	6,72	1,58	196
	—	—	—	1,28	6,00	1,56	120
	—	—	—	1,38	6,28	1,66	144
	—	—	—	1,59	6,94	1,83	202

* Измерение частиц не производилось. По виду размеры частиц не отличаются от 0,2 μ.

Экспериментальные значения скорости движения продуктов взрыва u ля тротила с инертными добавками хорошо описываются формулой

$$u = u_0\rho_0/\rho_1, \qquad (1)$$

де u_0 — скорость продуктов взрыва чистого тротила при плотности в смевом заряде ρ_0; ρ_1 — плотность смеси. Самые крупные частицы добавок, оторые использовались в работе, были меньше ширины зоны химической еакции детонационной волны ([2]), так что можно считать, что частицы доавок имели скорость, одинаковую с продуктами взрыва.

Таблица 2

Добавка	Al	Al	Al	W	SiO_2	SiO_2	Al	Al	SiO_2	SiO_2	W
г/см³	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49	1,69	1,69	1,69	1,69	1,84
азмер добавки, μ	0,2	80	270	0,4	Пудра	270	0,2	270	Пудра	270	0,4
кс, км/сек	1,27	1,45	1,47	1,33	1,51	1,53	1,71	1,73	1,60	1,64	1,58
расч, км/сек	1,54	1,54	1,54	1,34	1,54	1,54	1,72	1,72	1,72	1,72	1,58

В табл. 2 приведены значения скоростей продуктов взрыва, определенные кспериментально и рассчитанные по формуле (1). Из результатов, приеденных в табл. 1—2, следует, что добавление алюминия к тротилу (даже чень мелкого, который заведомо прогревается) не оказывает положителього влияния на параметры детонационной волны. В то же время известно, го теплота взрыва в. в., содержащего небольшое количество алюминия,

увеличивается (например, для гексогена теплота взрыва увеличивается [illegible] добавлении алюминия до ~30% ([3])). Полученные экспериментальные д[анные] ные противоречат предположению о том, что алюминий не реагирует в з[оне] химической реакции детонационной волны. Из табл. 2 следует, что част[ицы] алюминия размером 0,2 μ снижают параметры детонационной волны т[ротила] (при плотности заряда 1,49 г/см^3) больше, чем инертные добав[ки]. Этот факт доказывает, что алюминий реагирует, в зависимости от разм[ера] частиц, в различной степени. Учет тепла, идущего на нагрев частиц а[люми]миния (предполагается, что температура продуктов взрыва 3000°), при[во]дит к снижению параметров детонации на 4—5%, а экспериментальн[ые] данные занижены по сравнению с чистым тротилом значительно боль[ше].

С. Б. Ратнер и Ю. Б. Харитон ([4]) предположили, что алюминий реаг[ирует] в зоне химической реакции детонационной волны с образовани[ем] Al_2O_3, который испаряется с поглощением при этом значительного ко[ли]чества энергии, что и приводит к снижению параметров детонации. Э[то] предположение исключается, так как Al_2O_3 не существует в парообразн[ом] состоянии, а разлагается при испарении с образованием низшего окис[ла] AlO, который неустойчив и в свою очередь превращается в Al_2O ([5]).

На основании полученных нами данных можно сделать следующий в[ы]вод о поведении алюминия в зоне химической реакции детонационной в[ол]ны. При большой плотности зарядов алюминий (всех использованн[ых] размеров) во фронте детонационной волны инертен. С понижением пл[от]ности заряда он начинает реагировать. Так как при этом образуются низш[ие] окислы *, теплота образования которых незначительна (теплота обра[зо]вания Al_2O 39 ккал/моль ([6]), а Al_2O_3 393,1 ккал/моль), и к тому же [на] их образование расходуется кислород, ранее связанный с другими прод[ук]тами, влияние Al оказывается эндотермическим. Кроме того, при обра[зо]вании любых окислов алюминия ухудшается состав газов (возможно, уме[ньшается] и их количество), что также должно привести к снижению па[ра]метров детонации. Так А. Ф. Беляев ([8]) убедительно показал, что рабо[тоспособность] взрывчатых веществ с высокомолекулярными продукта[ми] взрыва меньше по сравнению с работоспособностью в. в., имеющих проду[кты] взрыва с малым молекулярным весом.

С дальнейшим понижением плотности зарядов могут возникнуть ус[ло]вия, при которых низшие окислы алюминия будут превращаться в зо[ну] реакции в Al_2O_3, что должно привести к повышению параметров детонаци[и]. При высоких же плотностях зарядов алюминий с любыми размерами част[иц] снижает эти параметры.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
4 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Дремин, П. Ф. Похил, ДАН, 128, № 5 (1959). [2] А. Н. Дремин, П. Ф. Похил, ДАН, 127, № 6 (1959). [3] А. Я. Апин, Ю. А. Лебедев, Образование нитридов при взрыве, Сборн. Физика взрыва, № 5, 1956. [4] С. Б. Ратнер, Ю. Б. Харитон, ЖФХ, 20, 221 (1946). [5] L. Brewer, A. W. Searey, J. Am. Chem. Soc. 73, 5308 (1951). [6] M. A. Cook, A. S. Filler et al., J. Phys. Chem., 61, № 2, 189 (1957). [7] А. Ф. Беляев, Р. Х. Курбангалина, Предварительные данные о работоспособности смесей гексогена с алюминием, Сборн. Физика взрыва, № 3, 1955. [8] А. Ф. Беляев, О полной работе взрыва, Сборн. Физика взрыва, № 5, 1956.

* Предположение об образовании в детонационной волне низших окислов алюми[ния] впервые было выдвинуто в работе ([7]).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ГЕОЛОГИЯ

Г. А. БУЛКИН

О НЕКОТОРЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ РТУТНЫХ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ КРЫМА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 24 XI 1959)

В настоящее время на территории Горного Крыма установлено широкое распространение ртутной минерализации, представляющее научный и, возможно, практический интерес. Геологическое строение района известно по работам А. С. Моисеева, М. В. Муратова и др. ([1]). В пяти пунктах Крыма обнаружены коренные рудопроявления и во многих точках — ореолы механического рассеивания киновари. Коренное оруденение было вскрыто в Альминской долине, где оно приурочено к серии даек измененных порфиритов и к эффузивно-осадочным породам юрского возраста в северо-восточной части Качинского антиклинального поднятия; в долине р. Малый Салгир, где оруденение связано с поперечными нарушениями в сланцево-песчанистых породах и конгломератах среднеюрского возраста; в районе с. Весслого, где оно встречается в кальцитовых жилах, секущих среднеюрские флишевые отложения приосевой части одной из антиклиналей Судакско-Карадагской складчатой зоны; в районе с. Приветного, где оно приурочено к осевой части одной из антиклинальных складок Туакского поднятия, сложенного таврическими и среднеюрскими породами; в районе Ангарского перевала, где киноварь обнаружена вблизи субмеридионального разлома, по которому контактируют таврические и верхнеюрские породы. В данной работе нет возможности более детально остановиться на характеристике отдельных рудопроявлений. Результаты их изучения позволяют предварительно охарактеризовать ряд генетических особенностей ртутного оруденения в Крыму, что послужит целенаправленному проведению дальнейших поисков.

Некоторые черты сульфидной минерализации Крымских гор выявляются уже в процессе изучения распределения сульфидов в шлихах из четвертичных отложений. В последних присутствуют киноварь, галенит, сфалерит, халькопирит и пирит.

Учитывая весьма малую устойчивость данных минералов при переносах (самый устойчивый из них — киноварь — не удаляется от коренных источников сноса более чем на 8—10 км), мы имеем право по местоположению их шлихов и рудопроявлений говорить об общей картине распределения сульфидов. Последняя обнаруживает региональную зональность и позволяет выделить две зоны с вполне определенным характером рудной минерализации.

I зона протягивается вдоль северного склона главной гряды. Ее северной границей служат осадки палеогенового возраста второй гряды гор. Южная граница определяется условно: на западе района она проходит по водоразделу рр. Альмы и Качи, пересекает Салгирскую долину в нескольких километрах выше с. Перевальное, затем по гребню главной гряды доходит до с. Междуречье, в районе которого поворачивает на юг. Таким образом данная зона суживается и выклинивается на западе, в виде равномерной полосы протягивается в средней части и расширяется в районе Су-

дакско-Карадагской складчатости, где она становится единственной территории Горного Крыма. В структурном отношении зона занимает верную часть Качинского поднятия, Салгирскую меловую депрессию, верную часть Восточно-Яйлинского синклинория и Судакско-Карадагск складчатую зону. Основным минералом как шлихов, так и коренных ру проявлений данной зоны является киноварь. К ней в отдельных точк добавляется незначительное количество галенита, сфалерита или халь пирита. В этой зоне расположены Альминское, Мало-Салгирское и Ве ловское рудопроявления ртути.

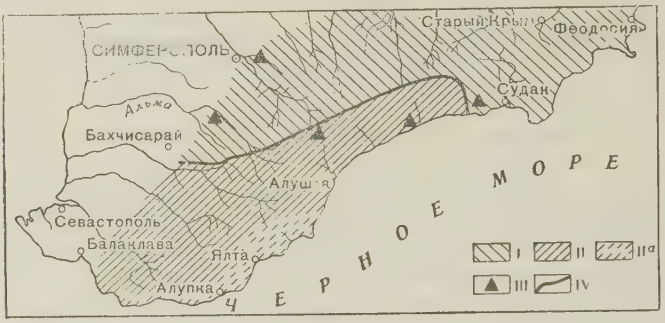


Рис. 1. Схема зональности сульфидной минерализации в Горном Крыму. *I* — Северная зона, преимущественно ртутная; *II* — Южная зона, ртутно-полиметаллическая; *IIа* — участок Форосского поднятия — полиметаллический; *III* — коренные ртутные рудопроявления; *IV* — условные границы зон

II зона начинается к юго-западу от водораздела рр. Альмы и Кач где находки киновари переплетаются с находками других сульфидов. Зо занимает территорию главной гряды южнее предыдущей. На западе II зо занимает оба склона главной гряды, к востоку от с. Перевального о переходит только на южный склон, причем простирание северной грани зоны близко к широтному. Южной границей зоны служит береговая лини

Следует отметить, что граница между зонами отнюдь не является резк она характеризуется постепенным увеличением роли галенита и сфалери которые становятся в южной зоне, наряду с киноварью, ведущими рудны минералами. Таким образом, южная зона характеризуется тесной связ ртутной минерализации с полиметаллической как в россыпях, так и в к ренном залегании. Примером рудопроявлений данной зоны служит Пр ветнинское рудопроявление.

Южная зона занимает в тектоническом отношении часть Качинско поднятия, Западно-Яйлинский синклинорий, Туакское и Форосское по нятие. Самый южный район — Форосского поднятия — отличается составу сульфидной минерализации от других частей южной зоны: в н совершенно исчезает киноварь и усиливается значение халькопирита, к торый, однако, уступает ведущее место галениту и сфалериту.

Таким образом, по данным шлихового анализа и изучения отдельн рудопроявлений, на территории Горного Крыма сульфидная минерал зация испытывает в пространстве с севера на юг значительные изменени сказывающиеся в уменьшении роли киновари (до полного ее исчезновени увеличении роли галенита и сфалерита, а на самом юге (Форосское по нятие) — повышении роли халькопирита.

Свойства некоторых сульфидов также изменяются в пределах указанн зон. Например, в шлихах из северной зоны присутствуют светлые — же тые и медово-желтые — разности сфалерита, тогда как в шлихах участ Форосского поднятия большинство сфалерита составляют темные раз сти, приближающиеся по цвету к марматиту.

Изменение состава сульфидов с севера на юг хорошо проявляется, например, в полосе, в несколько километров шириной, проходящей от Симферополя к Алуште. В районе р. М. Салгир в среднеюрских конгломератах присутствует минерализация киновари с незначительным количеством галенита. Южнее, в некоторых притоках рр. Салгир и М. Салгир, обнаружены знаки киновари, а в районе с. Краснопещерка ее количество в шлихах достигает 50 и более знаков. Одиночные знаки киновари обнаруживаются и в долине р. Ангары, в правом притоке которой, Курлюк-Су, содержание ее достигает десятков знаков. Во всех участках, перечисленных выше, сульфиды свинца и цинка встречаются очень редко и значительно уступают киновари по содержанию; лишь в нескольких километрах северо-восточнее Ангарского перевала в равных количествах с киноварью начинает встречаться в шлихах и галенит, а на южном склоне первой гряды, в районе с. Кутузовка, к галениту присоединяется сфалерит. В районе Алушты галенит по количеству и частоте не уступает киновари, а в юго-восточном направлении, в районе Ялты, последняя встречается очень редко.

Если учесть очень редко встречающийся гринокит и иногда находимые в протолочках на участках ртутной минерализации самородное золото и самородный висмут, то можно считать, что в образовании гидротермальной минерализации принимали участие следующие халькофильные элементы: Hg, Pb, Zn, Cu, Fe, Cd, Au (?), Bi (?).

Из них наибольший интерес представляет ртутная минерализация. Комплекс слагающих ее минералов — киноварь, метациннабарит, пирит, галенит, сфалерит, диккит, горный хрусталь, алуштит, барит и халцедон — указывает на ее принадлежность к типу низкотемпературной гидротермальной минерализации. Это подтверждается свойствами отдельных минералов (прозрачностью и габитусом кристаллов кальцита и кварца, желтым цветом сфалерита и т. д.) и характером околорудных изменений, представленных карбонатизацией, каолинитизацией и окварцеванием.

Ртутные рудопроявления северной зоны образовались, очевидно, в условиях значительной близости к земной поверхности, когда перекрывающие обнаженную в настоящее время часть рудопроявлений породы по своей мощности не превышали нескольких десятков метров. На это указывают некоторые факты, наблюдаемые на Альминском и, особенно, на Мало-Салгирском рудопроявлениях. Изучая верхние выветрелые части даек Альминского рудопроявления, можно встретить вместе с киноварью совершенно неизмененный пирит в виде таблитчатых зерен, обычно лишенных правильной кристаллографической огранки. Вместе с тем в зоне выветривания многочисленны псевдоморфозы лимонита по пириту, в форме кубо-октаэдров, что свидетельствует о существовании раннего пирита, подвергшегося выветриванию вместе с породой даек, вмещающих оруденение. При сопоставлении указанных фактов напрашивается вывод, что образование неизмененного пирита произошло после образования зон выветривания магматических пород,— иначе присутствие такого пирита объяснить трудно. Если неизмененный пирит сингенетичен киновари — факт наиболее вероятный при явлениях парагенезиса киновари и пирита, характеризующих рудопроявления Крыма,— то Альминское рудопроявление образовалось в близких к поверхности зонах магматических пород, уже частично подвергшихся выветриванию.

Глубина образования ртутной минерализации на Мало-Салгирском участке, судя по мощностям палеогеновых и неогеновых отложений района рудопроявления, не могла превышать примерно 100—150 м; реально же она была значительно меньше.

О небольших глубинах образования рудопроявлений северной зоны говорит присутствие среди минералов рудной ассоциации халцедона и натечного почковидного кальцита. Ассоциация южной зоны более высокотемпературная и включает галенит, халькопирит и сфалерит, в том числе даже разности последнего, приближающиеся по составу к марманиту.

Как следует из сравнения гипсометрических уровней рудопроявлен Приветнинского и Ангарского перевала, видимый вертикальный диапаз оруденения равен примерно 600 м. Действительный размах оруденения вертикали несколько больше. Указанная величина определяет возможн глубину распространения коренной ртутной минерализации.

Породами, вмещающими оруденение ртути, служат сланцево-песча стые отложения таврической формации и средней юры, конгломераты эффузивно-осадочные породы средней юры и магматические породы верхн юрского времени. Рассеянная первичная минерализация киновари обн ружена в известняках, глинах и мергелях нижнего и верхнего мела. Ма симальное оруденение, известное в настоящее время, связано с песчаника и сланцами, в меньшей степени — магматическими породами. Таким обр зом, нижняя возрастная граница рудообразования не древнее верхне мела. Присутствие слабых ореолов механического рассеивания кинова в аллювиальных отложениях второй надпойменной террасы р. Альмы ук зывает на то, что верхняя граница оруденения не могла быть моложе средн четвертичного времени.

Согласно данным В. А. Мельничука, оруденение связано с тектони ческими нарушениями, поперечными к простиранию основных складчат структур Горного Крыма. С такими нарушениями увязываются рудопр явления Мало-Салгирского и Приветнинского участков, Ангарского пер вала, ореолы рассеивания киновари в районе сел Громовка, Краснопеще ка и т. д. Поперечное направление имеют также вмещающие оруденен дайки Альминского и кальцитовые жилы Веселовского участков. Попере ные нарушения обычно имеют сбросово-сдвиговый характер и крутое ил вертикальное падение. Они секут отложения от верхнего триаса до сре него миоцена, лишь часть из них захватывает и более молодые породы.

Несмотря на пространственную близость Мало-Салгирского рудопроя ления к выходам кварцевых диоритов и диоритовых порфиритов и наличи оруденения в порфиритах Альминского участка, генетическая связь межд ртутной минерализацией и магматическими породами, вскрытыми на совр менном уровне эрозии, отсутствует. Разрыв во времени между проявлени ми юрского магматизма и послеверхнемеловой минерализацией ртути дли ся в течение значительного периода, достаточного, возможно, для того, чтоб дайки порфиритов Альминского участка были вскрыты эрозией и их верхни части подверглись выветриванию.

Региональная зональность сульфидной минерализации в предела Горного Крыма указывает на закономерную связь между киноварью и сул фидами свинца, цинка и меди. Рудопроявления южной зоны, в которы сульфиды ртути и полиметаллов встречаются совместно, очевидно, пред ставляют собой более глубокие, возможно корневые части рудопроявле ний, приповерхностные части которых обнажены в северной зоне. Это под тверждается тем, что уровень эрозии наиболее глубок в пределах Южног берега Крыма.

Институт минеральных ресурсов
Академии наук УССР

Поступило
23 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Геология СССР, 8, Крым, 1947.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Н. КРИШТОФОВИЧ *

ШИШКА PITYOSTROBUS BUREJENSIS KRYSHT. SP. N. ИЗ МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ БУРЕИНСКОГО БАССЕЙНА

В палеоботанических материалах Гуджальской партии находился прекрасный отпечаток шишки хвойного, которая мною отнесена к новому виду — Pityostrobus burejensis Krysht. sp. n. Эти материалы были собраны в 1949 г. В. А. Кузьмичевым в обнажении левого берега р. Таксы, левого притока р. Гуджала, который впадает справа в р. Тырму, а последняя — слева в р. Бурею. По В. А. Кузьмичеву, в этом месте снизу вверх обнажаются:

1. Черные, охристые, с поверхности сильно щебнистые аргиллиты, местами со скорлуповатыми отдельностями . . . . . Мощность 2 м
2. Сланцы песчано-глинистые темно-серого цвета с большим количеством обугленного растительного детрита на плоскостях наслсения и редкими отпечатками листьев . . . . . Мощность 1,0 м
3. Песчаники мелкозернистые светло-серого цвета с углистыми остатками . . . . . Мощность 1,0 м

Перерыв. Через 100 м вниз по течению разрез продолжается следующим образом:

4. Туфоконгломераты, содержащие бомбы порфирита до 0,3 м в поперечнике, гальку аргиллита и реже кварца. Конкреции марказита до 8 см в пеперечнике . . . . . Мощность 0,8 м
5. Чередование прослсев черных плитчатых аргиллитов и алевролитов. В алевролитах углистые остатки и такие же конкреции марказита . . . . . Мощность 0,6 м
6. Полосчатые песчаники серого цвета, содержащие тонкие углистые прослои . . . . . Мощность 4,0 м

Шишка и отпечатки других растений взяты из горизонта 2.

Pityostrobus burejensis Kryshtofovich sp. n.

Рис. 1

Диагноз. Шишка длинная, узкая. Чешуи тонкие, многочисленные, с закругленным или слабо выемчатым краем и с небольшими линзовидными пупками на верхушках. Щитки не развиты.

Описание. Отпечаток показывает длинную и очень узкую шишку, слегка согнутую в сси. Длина отпечатка 7,3 см, ширина 1,3 см, почти не меняющаяся на всем протяжении. При фоссилизации шишка сплюснута, так как след шишки неглубоко желобчатый. Чешуи располагаются очередно, но правильность чередования выдерживается нечетко, довольно густо, черепитчато налегая одна на другую. Края чешуй полого закругленные или слабо выемчатые на верхушке, слегка отогнутые наружу. Утолщения краев чешуй в щитки не видны, хотя на отпечатке заметно, что верхушки некоторых чешуй имеют небольшие линзовидные углубления — следы отпечатков слабо выдающихся наружу пупков той же формы без колючек. Сами чешуи тонкие, слегка продольно струйчатые и продольно же штриховатые. Семена и их расположение за чешуями неизвестны.

---

* Публикуемая статья была найдена в рукописях А. Н. Криштофовича. Отредактирована П. И. Дорофеевым. Сведения о местонахождении и разрезе сообщены В. А. Кузьмичевым.

Сравнение. Общей формой шишки и формой ее чешуй описы
мый экземпляр несколько напоминает современные шишки рода Pi
из секции Strobus, но заметно от них отличается меньшей величиной и бо
густо расположенными чешуями. Для ископаемой шишки характе
меньшая правильность в расположении неприкрытых участков че
в сравнении с современными шишками, у которых утолщенные в щитки к
чешуй или неприкрытые их края без щитков располагаются значител
более правильными спиралями. Более частое расположение чешуй на ис
паемой шишке сближает ее с шишками современных родов Picea и Ab
однако современные виды обоих названных родов не имеют пупков, кото
свойственны главным образом роду Pinus. Описанный экземпляр не по
ляет наблюдать формы семян и расположения их за каждой чешуей
очень важных признаков мезозойских хвойных, поэтому новый вид опи
вается под формальным родовым названием Pityostrobus. Общая фо
описанной шишки и формы чешуй имеют примитивные признаки, свидете
ствующие об архаичности описанного вида, скорее всего принадлежащ
вымершему роду. К сожалению, формальное родовое название Pityostro
в то же время является и сборным, под которым, несомненно, скрыва
несколько вымерших родов сем. Pinaceae, главным образом предшес
вавших современным родам.

Следует отметить, что меловым, а иногда даже и юрским отложен
Европы свойственны шишки, по морфологии значительно более соот
ствующие современным родам, в сравнении с которыми описываемый эк
пляр представляется намного архаичнее. Так, например, Pinus longiss
Velen. из сеномана Чехии ((4), стр. 29, табл. I, фиг. 14—17), несмотря
большую длину при небольшой ширине, имеет вполне оформленные щи
соответствующие признакам современного рода. Более толстую и округ
шишку Pinostrobus sp., еще более близкую по строению к современн
описала М. Стопс (3) из нижних зеленых песков Англии аптского возра
(стр. 141, фиг. 38). Шишки Pityostrobus dunkeri Carruthers из английск
вельда ((2), стр. 383, фиг. 778) и даже Pityostrobus dejectus Carruther
портландских отложений Франции ((1), стр. 802, табл. II, фиг. 6) им
форму, еще более близкую к современным рода Pinus.

Распространение. Шишки описанного типа свойственны м
зойским отложениям восточных областей СССР. Встречаются они в со
вождении вельдского (по типу юрского) комплекса форм и, по-видимо
свойственны отложениям нижнего мела или верхней юры. Из тех же сл
откуда происходит описанная шишка, были определены отпечатки Po
zamites sp. и отпечатки же узких листьев, которые могут относится к Ph
nicopsis angustifolium Heer или Desmiophyllum sp., которые этому пр
положению не противоречат.

Поступило
8 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Fliche, R. Zeiller, Bull. Soc. Géol. France, sér. 4, 4 (1904). [2] A. C.
ward, Fossil plants, 4, 1919. [3] M. C. Stopes, Catalogue of the Mesozoic Plants in
British Museum., 1915. [4] J. Velenovsky, Gymnospermae — böhmische Kreideforma
1885, Prag.

К статье А. Н. Криштофовича, стр. 1147

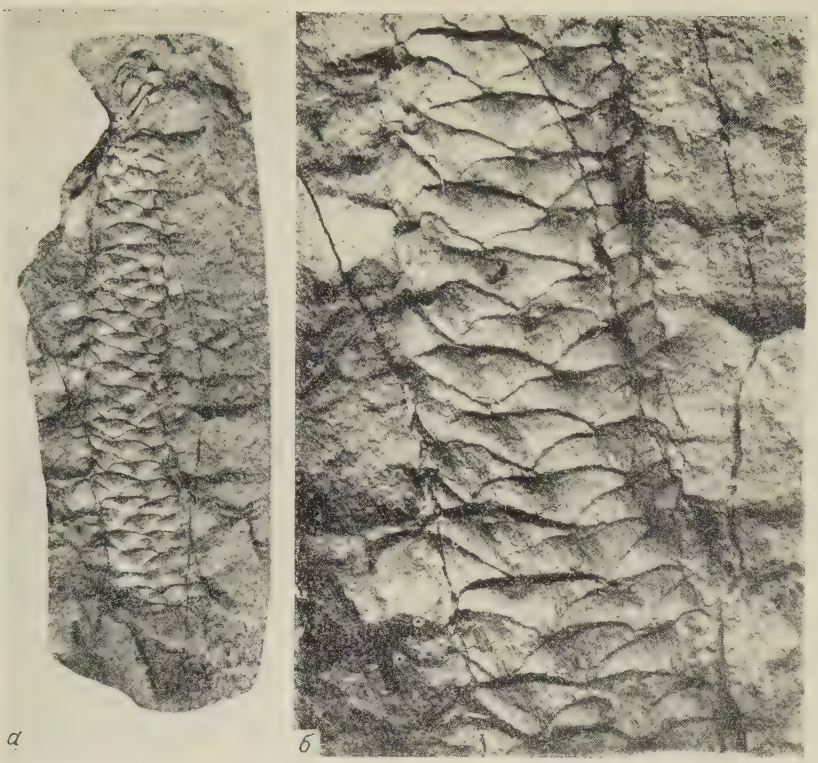


Рис. 1. Pityostrobus burejensis Krysht. sp. n. Слева — отпечаток шишки, нат. вел.; справа — то же, 3 ×

К статье М. А. Тер-Карапетяна и А. М. Оганджаняна, стр. 1187

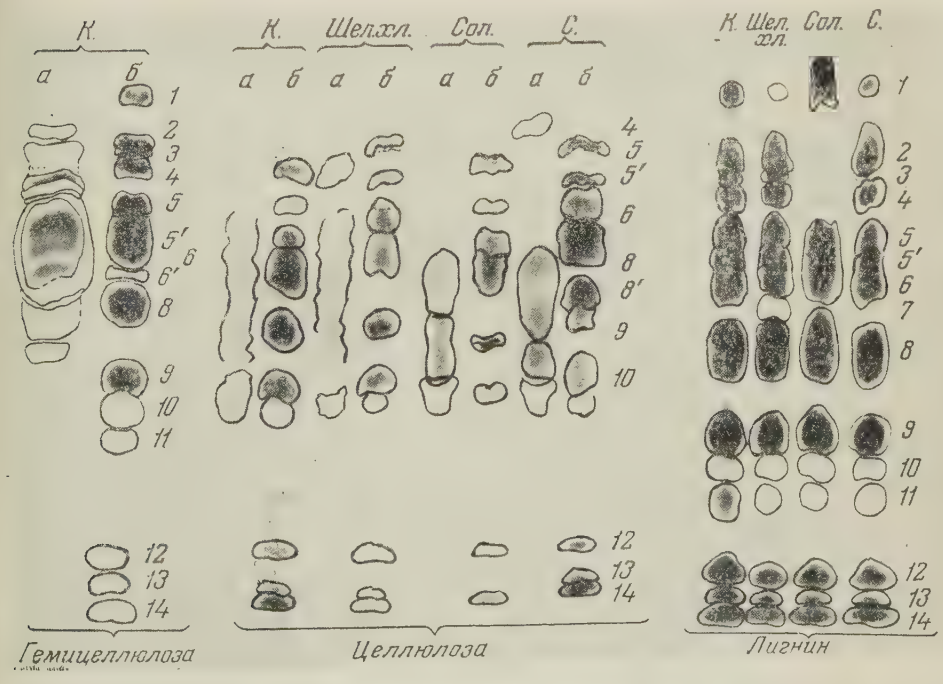


Рис. 1. Аминокислотный состав гемицеллюлозной целлюлозной и лигнинной фракций до и после гидролиза: *К* — кукуруза: *Шел. хл* — шелуха семян хлопчатника, *Сол.*— солома, *С.*— сено. *а* — до гидролиза, *б* — после гидролиза

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

В. Д. НАЩОКИН

ИСКОПАЕМЫЕ ДРЕВЕСИНЫ ШИРОКОЛИСТВЕННЫХ ДЕРЕВЬЕВ ИЗ ТРЕТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 16 XII 1959)

Среди многочисленных ископаемых древесин из верхнепалеогеновых отложений приенисейской части Западно-Сибирской низменности и Енисейского кряжа мной были обнаружены остатки древесин широколиственных деревьев из семейств вязовых и ореховых.

Ниже приводится описание этих ископаемых древесин, относящихся к двум видам: установленному А. В. Ярмоленко [5] из отложений Майкопской свиты Ulminium Palibinii Jarm. и описываемому в качестве нового вида Juglandinium tasseewi Nasts. sp. n.

Juglandinium tasseewi Nasts. sp. n.

Голотип. Образец № 102 коллекции Палеоботанической лаборатории Казачинской экспедиции Красноярского геологического управления. Енисейский кряж, р. Тасеева у пос. Чистяковка.

Описание. Древесина с отчетливо выраженными годичными кольцами, ссстоит из сосудов, волокнистых элементов, тяжевой и лучевой паренхимы.

Сосуды расположены равномерно по всей толще годичного кольца (древесина рассеянно-сосудистого типа), одиночные или в коротких радиальных полосках по 2—4 (редко до 7). Диаметр сосудов обычно равен 75—50 μ и мало изменяется от ранней к поздней древесине. Лишь редко в некоторых кольцах, в ранней древесине, встречаются одиночные сосуды с более широкими просветами — диаметром до 100 μ.

Очертание просветов одиночных сосудов, число которых преобладает над числом объединенных в радиальные группы, округлое. Древесная паренхима довольно бедная, метатрахеальная (?). Перфорация сосудов простая. Стенки сосудов пористые, в некоторых сосудах развиты прерывистые, неправильные спиральные утолщения.

Волокнистые элементы довольно тонкостенные. По границе кольца располагается 2—4 ряда уплощенных, более толстостенных трахеид поздней древесины, в остальной части кольца древесина очень однородна.

Сердцевинные лучи одно-четырехрядные (чаще трехрядные), гомогенные, образованы лежачими цилиндрическими клетками. Немногочисленные однорядные лучи имеют в высоту 5—12 слоев клеток, многорядные лучи более высокие: 19—25 (редко до 35) слоев клеток.

Образец № 102 а. Обломок крупного ствола, сильно ожелезнен. Изучены две серии шлифов, изготовленных в поперечной, радиальной и тангенциальной плоскостях. Структура древесины сохранена хорошо (см. рис. 1).

Образец № 102 б. Обломок небольшой ветки. Сильно ожелезнен. Изучены два поперечных шлифа. Степень сохранности хуже, чем у образца № 102 а, но основные диагностические признаки выражены достаточно четко.

Сравнение признаков строения описанной древесины с материалом рецентной коллекции и определение по ключам для современных древесин

в работах П. Грегуша, К. Е. Вихрова, С. И. Ванина, А. Ф. Гаммерм и др. ([1-3,7]) позволяет со значительной долей вероятности отнести изуч ные остатки к роду Juglans. Основными диагностическими признака при определении являются следующие: рассеянно-сосудистый тип древе ны, сосуды одиночные или в коротких радиальных полосках; диаметр судов мало изменяется и равен 75 —50 μ (редко до 100); перфорация прост стенки члеников сосудов пористые, иногда с редкими, разорванными с ральными утолщениями; сердцевинные лучи гомогенные, одно-четыр рядные, 19—25 (редко до 35) слоев клеток по высоте.

Наиболее близка по строению к описываемому образцу древесина вид Juglans nigra, J. cinerea и J. mandschurica. С первым из них изучен нами остатки сближает наличие прерывистых спиральных утолщен в то же время по строению лучей ближе два других вида.

Не безынтересно отметить, что пыльцевые спектры верхнеолигоценов отложений района исследований содержат обычно многочисленные пыль вые зерна Juglans. Отпечатки листьев и остатки плодов Juglans также статочно широко распространены в отложениях палеогена Сибири. Так образом, нахождение в них остатков древесины ореха не противоре другим данным палеоботаники.

Я предлагаю для описываемой древесины название Juglandinium t seewi sp. n. по местонахождению образца, собранного мной на р. Тасеев (левый приток р. Ангары).

Ulminium Palibinii Jarm.

Образцы №№ 3, 4, 5, 6, 8, 40, 41 коллекции Казачинской экспедиц Красноярского геологического управления. Из керна буровых скваж в районе верхнего и среднего течения р. Кемь.

О п и с а н и е. Годичные слои ясно выражены, древесина состоит сосудов, волокнистых элементов, тяжевой и лучевой паренхимы. Крупн сосуды ранней древесины образуют видимое невооруженным глазом коль просветов по границе годичного слоя. Просветы крупных сосудов име диаметр до 200—250 μ и расположены в 1—2 (реже до 4) ряда, одиночно и группами. Переход от крупных сосудов к мелким внезапный. Мелкие с суды поздней древесины имеют диаметр 50 —30 μ, постепенно убывающ к границе кольца. Они расположены одиночно или группами и образу характерный «ульмоидный» рисунок в виде косотангенциальных, иногда пер секающихся и анастомозирующих полосок. Стенки сосудов пористые, пе форация простая. Сердцевинные лучи на тангенциальном срезе широко-в ретеновидные, образованы 4—6 рядами клеток по ширине в средней час (редко до 8 рядов). В высоту они содержат до 30—50 слоев клеток. Лу гомогенные, клетки лучевой паренхимы лежачие, цилиндрические.

О б р а з ц ы №№ 3, 4, 5, 6 и 8. Из керна скважины в районе д. Вар ковка, из интервала глубин 74—109 м. Древесина лигнитизирована. На лучшую сохранность анатомического строения имеет образец № 4, остальн довольно сильно разрушены.

О б р а з ц ы №№ 40 и 41. Из керна скважин в районе д. М. Кемско значительно худшей сохранности (сильно смяты).

Весь комплекс признаков строения изученных остатков позволяет ув ренно отнести их к сем. Ulmaceae. Признаки наших образцов полност отвечают диагнозу описанного А. В. Ярмоленко из олигоценовых отл жений юго-восточного Закавказья вида Ulminium Palibinii Jarm. ([5]). Им ются указания на нахождения этого типа древесин также в третичных отл жениях Урала и Казахстана. А. В. Ярмоленко считает, что древеси Ulminium Palibinii принадлежала ископаемому виду Ulmus из секц Nitens.

Пыльцевой анализ образцов отложений, вмещающих изученные на остатки, показал наличие значительного количества пыльцы Ulmace в составе спорово-пыльцевого спектра.

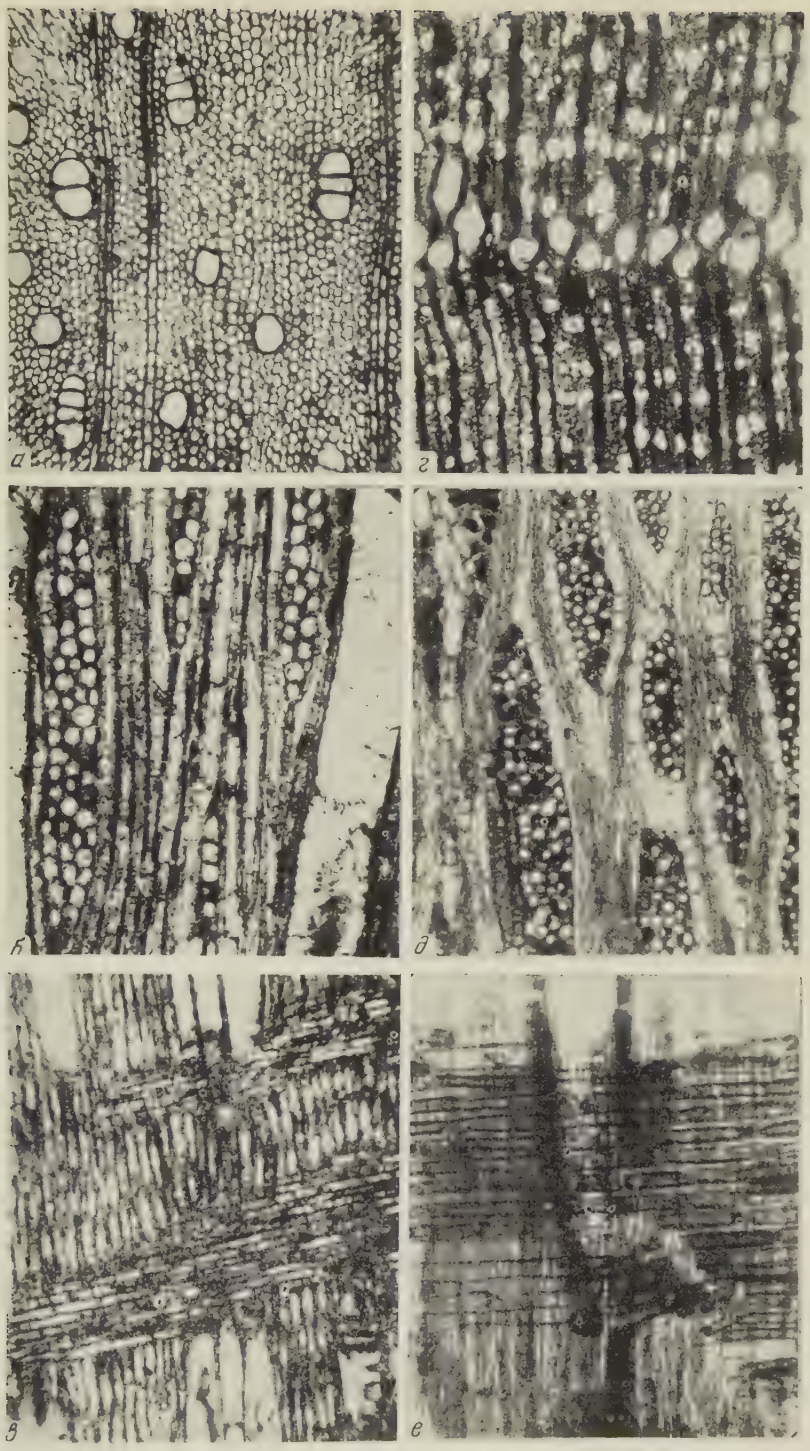


Рис. 1. Микрофотографии шлифов. *а — в* — Juglandinium tasseew; Nasts. sp. n., образец № 102, р. Тасеева: *а* — поперечный шлиф, 120 ×; *б* — тангентальный шлиф, 370 ×; *в* — радиальный шлиф, 370 ×. *г — е* — Ulminium Palibinii Jarm., образец № 4, р. Кемь: *г* — поперечный срез, 50 ×; *д* — тангентальный срез, 200 ×; *е* — радиальный срез, 200 ×

Находки ископаемых древесин в верхнепалеогеновых отложениях представляют значительный интерес, так как, по-видимому, эти древесины могут служить хорошими руководящими формами при решении вопросов стратиграфии. В то же время следует отметить, что остатки древесин хвойных, имеющие очень широкое распространение в третичных отложениях района исследования, в основной своей массе представлены видами из семейств таксодиевых, общими с остатками из верхнемеловых отложений, что затрудняет использование этих ископаемых древесин хвойных для стратиграфических целей.

Казачинская экспедиция
Красноярского геологического управления

Поступило
14 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. И. Ванин, Определитель древесных пород по древесине, В кн. Определитель древесных пород, под ред. В. Н. Сукачева, 1940. [2] К. Е. Вихров, Диагностические признаки древесины, 1959. [3] А. Ф. Гаммерман, А. Л. Никитин, Т. Д. Николаева, Определитель древесины по микроскопическим признакам, 1946. [4] А. В. Ярмоленко, Сов. бот., № 2 (1934). [5] А. В. Ярмоленко, Флора и систематика высших растений, в. 5, 1941, стр. 7. [6] А. А. Яценко-Хмелевский, Основы и методы анатомического исследования древесины, 1945. [7] P. Greguss, Bestimmung der mitteleuropäischen Laubhölzer und Sträucher auf xylotomischer Grundlage, Bundapest, 1945.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ПАЛЕОНТОЛОГИ

П. А. ПОПОВ

ОСТАТКИ ТРЕТИЧНЫХ ГРИБОВ MICROTHYRIACEAE SACC. В ПРИЕНИСЕЙСКОЙ ЧАСТИ ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НИЗМЕННОСТ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 16 XII 1959)

В процессе палинологического анализа образцов осадочных пород средн верхнеолигоценового возраста из выработок на территории Казачинско и Удерейского районов Красноярского края (200—300 км севернее г. Кра ноярска) в ряде случаев были обнаружены темно-коричневые, щитовидны плодовые тела (перитеции) размером до 100 μ с характерной радиальн сетчатой структурой и с центральным отверстием (остеола).

Так, в образце № 598 (представленном суглинком темно-серого цве и взятом с глубины 7 м, из скважины № 5, у с. Кулаково, Удерейск го района) была найдена форма, показанная на рис. 1*а*. В образце № 9 (алевролит с углистым материалом, с глубины 86 м, из скважины № вблизи с. Вараковка, Казачинского района) встречена подобная же фор (рис. 1*б*). В сбразце № 993 (слой слабого тонкозернистого песчаника с гл бины 93,70 м из той же скважины) был обнаружен обрывок перитеция т кого же типа, как и в первых двух образцах. Кроме того, в последне образце (№ 993) выявлена масса остатков грибов — гиф, спор, кониди аскоспор, плодовых тел и др.— самых разнообразных форм и размеро

Эта микрофлора средне-верхнеолигоценового возраста чрезвычайно ре ко отличается — как по своему составу, так и по богатству форм — о флоры грибов такого же возраста, найденной в пределах Енисейско кряжа ([5]), в 100—150 км к северо-востоку. Описанию этих находок буде посвящено особое сообщение.

Как видно из сравнения микрофотографий и рисунков обнаруженны новых форм (рис. 1*а*, *б*) с изображениями других ископаемых и современны видов Microthyriaceae Sacc. (рис. 1*в* — *и*), найденные остатки грибов сл дует отнести к сем. Microthyriaceae Sacc. Это последнее входит в пор. Hem sphaerales Theis., в составе которого насчитывается несколько сот преиму щественно тропических видов, обитающих на листьях в качестве паразито или сапрофитов ([3]).

Хотя такое визуальное определение недостаточно достоверно (так ка невозможно установить строения перитеция), но других методов у автор не было. Вопросами более углубленной идентификации следует заняться специалистам-микологам.

Согласно ([13]), первая публикация об ископаемых грибах Microthyriacea принадлежит Пампалони ([19, 20]), сообщившему в 1902 г. о находке Microthy rites dissodilis из миоцена Сицилии.

В 1908 г. Энгельгардт и Кинкелин ([14]) при изучении верхнеплиоценово флоры в районе Франкфурта-на-Майне, нашли на листьях илекса и бук остатки грибов с перитецием щитовидной формы — Asterina ilicis Ell. Na horst. В работе ([18]) также ошибочно ([22]), стр. 136) отнесены к Asterina оста ки грибов, найденные на кутикуле листьев и веток Sequoia langsdorf Brongn. из третичных отложений о. Элсмир (77° с. ш.).

Сьюорд ([6]), 1936), приводя указанное сообщение ([18]), пишет, что пр микроскопическом изучении углистых пленок листьев из торфяных пр слоек в меловых песках обрывов о. Диско, на западном берегу Гренланди

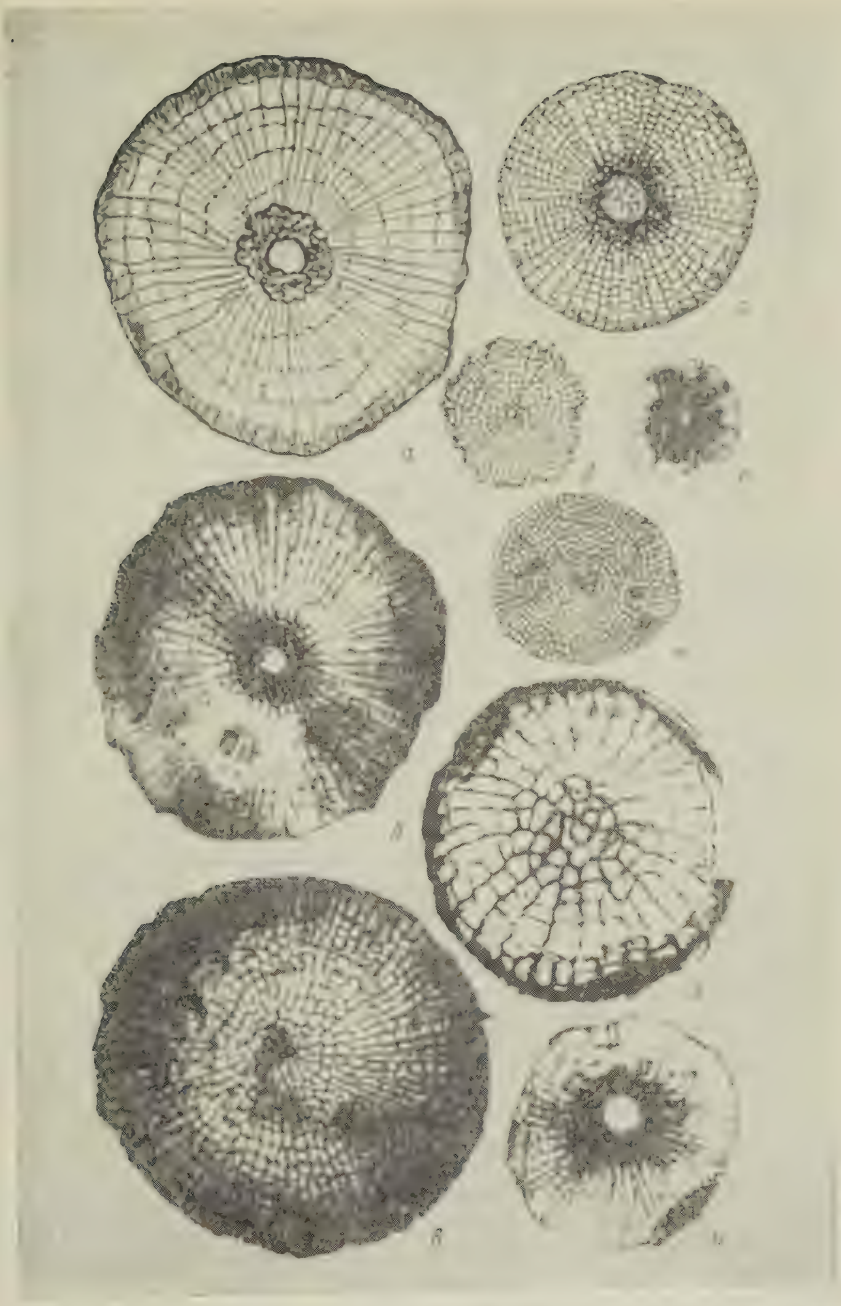


Рис. 1. *а* — Microthyriaceae sp., с. Кулаково, 900 ×; *б* — Microthyriaceae sp., с. Вараковка, 900 ×; *в* — Phragmothyrites eocaenica Edw., о. Мэль (Шотландия), эоцен, 750 ×; *г* — Microthyrium tunicae Golovin., перитеций современного гриба, Казахстан; *д* — Microthyrium microscopicum, перитеций современного тропического гриба, по Л. Н. Курсанову (2), 500 ×; *е* — Microthyrites podocarpites (Edwards) emend., г. Томск, по А. А. Ларинкову (4), 250 ×; *ж* — Microthyriaceae gen. sp., миоцен, южное Приуралье, по А. А. Чигуряевой, 250 ×; *з* — Microthyrites sp., олигоцен, миоцен, Виктория (Австралия), 650 ×; *и* — Phragmothyrites eozaenicus Edw., нижний миоцен, Германия, по Гитарт, 500 ×. Репрод. 3 : 4

(70° с. ш.), впервые были обнаружены прекрасно сохранившиеся плодовые тела в форме плоских дисков, состоящих из радиально расположенных рядов мелких клеток, имеющих поразительное сходство с плодоношением некоторых современных грибов из сем. Microthyriaceae.

Кройзель ([15]) сообщает о находке круглых щитовидных тел совмест с листьями Sequoia langsdorfii Brongn. и определяет эти тела как Microth riaceae, подчеркивая их сходство с формами, описанными Энгельгардт и Кинкелином. Эдвардс ([13]) сообщает об ископаемых остатках Phragmoth rites eocaenica на хвое, по-видимому, Podocarpus campbeli Gard. из нижн миоцена о. Муль в Шотландии.

В бурых углях Германии эоценового и миоценового возраста были на дены плодовые тела Phragmothyrites eocaenica Edw. ([20],[21]).

Позднее ([24]) — также в нижнемиоценовых бурых углях Германии и то методом палинологического анализа — были обнаружены Phragmothyri eozaenicus Edw.

Среди растительных остатков раннеплиоценовой эпохи в районе Спри фильд (Миннесота) на листьях черной, мариинской ели — Picea maria BSP = P. nigra Link (Black spruce) — Розендал ([23]) обнаружил многочи ленные остатки Trichothyrites pleistocaenica Rosendahl gen. et sp. n. Ку сон ([11],[12]) опубликована обстоятельная работа о находках многочисленны видов грибов в третичных отложениях Австралии, Новой Зеландии островов архипелага Кергелен. Ею определено много новых видов Mic thyriaceae Sacc., Trichopeltaceae Theis, Micropeltaceae Clement et She

В сводной работе 1950 г. Кройзель ([16]) дает рисунок двух плодов тел (Pyknide) Leptothyrionices из третичных отложений Суматры.

А. А. Чигуряева ([7],[8]) впервые в практике отечественной палинолог уделила внимание ископаемым грибам и установила наличие форм Mic thyriaceae в миоценовых отложениях Южного Предуралья (Филипповск месторождение) и в верхнеолигоценовых отложениях Воронежской об (Пасеково).

При исследовании продуктов мацерации третичных углей Западной С бири Ларищев ([14]) частично обнаруживал ископаемые грибы Microthyri ceae, а в 1956 г. опубликовал специальную статью по этому вопросу (

Таким образом, ареал Microthyriaceae в третичное время, по имеющим сегодня данным, определяется пунктами: о. Элсмир, Гренландия, Шо ландия, Германия, Сицилия, Восточная Европа (Пасеково — Воронеж Южный Урал, Западно-Сибирская низменность (г. Томск, г. Красноярск о. Суматра, Австралия, Новая Зеландия, Северная Америка, о. Кергеле

Современные Microthyriaceae — в основном обитатели тропиков, но дл них самым важным фактором является не температура, а осадки. Отмечен ([10]), что Asterinadinae приурочены к тем частям земного шара, где выпада не менее 1000 мм осадков в год, но ряд видов присущ более умеренны широтам, например Англии, Северной Америке.

Н. П. Головин ([2]) нашел на листьях Tunica stricta (Bge) Fish. et Me в Казахстане (Угамский хребет) Microthyrium tunicae Golovin.

Основная масса видов Microthyriaceae выделена из угольных поро но нередки случаи находок подобных форм и в породах другого литолог ческого состава: например, приведенная здесь форма (рис. 1*а*) извлечен из суглинков.

Как видно из вышеприведенных данных, эпифитные грибы Microth riaceae обитают на листьях разных пород: ели, секвойи, ногоплодник бука, илекса и др. В большинстве случаев это хвойные породы.

Не исключена возможность, что и в данном случае рассматриваем здесь грибы обитали на листьях Sequoia langsdorfii Brongn., поскольк в палинологическом спектре образца, где были найдены остатки грибо есть пыльца Taxodiaceae и эта последняя может принадлежать к указанном виду секвойи.

Остатки Sequoia langsdorfii Brongn. найдены в олигоценовых отложения ряда мест, сравнительно близко прилежащих к пунктам находки ископа мых Microthyriaceae (например, г. Томск ([1],[9])).

Только детальное изучение найденных форм Microthyriaceae может око чательно установить их сходство и различие, но уже первоначальное в

тальное ознакомление выявляет своеобразие видового состава третичных орм Microthyriaceae Северного и Южного полушарий.

Все до сих пор обнаруженные в Северном полушарии остатки Microthyaceae по своей внешней структуре весьма сходны между собой — в основе лежит тип Phragmothyrites eocaenica Edw.

Формы Южного полушария, представленные Куксон ([11],[12]), разнообразны и резко отличимы от таковых Северного полушария.

Таким образом, мы полагаем, что своеобразие плодовых тел грибов Microthyriaceae — число, место и возраст фоссильных остатков этих низших растений, позволяет использовать эти находки как для стратиграфии и палеогеографии, так и для палеоботаники.

Казачинская экспедиция
Красноярского геологического управления

Поступило
14 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Баранов, Уч. зап. Казанск. унив., 108, кн. 3, Ботаника, 7 (1948). [2] П. Н. Головин, Новые виды грибов Средней Азии, Ташкент, 1950. [3] Л. И. Курсанов, Микология, М., 1941. [4] А. А. Ларищев, Тр. Томск. унив., сер. геол., **135** (1956). [5] П. А. Попов, ДАН, **128**, № 3 (1959). [6] А. Я. Сьюорд, Века и растения, М., 1936. [7] А. А. Чигуряева, Бот. матер. Отд. спор. раст. Ботанич. инст. АН СССР, **9** (1953). [8] А. А. Чигуряева, Атлас микроспор из третичных отложений СССР, Харьков, 1956. [9] А. Хахлов, Вестн. Зап.-Сиб. геол.-разв. треста, **11**, 1931. [10] G. Arnaud, Les Astérines. Thèses presentées a la Faculté des sciences de Paris, Montpellier, 1918. [11] J. C. Cookson, Proc. Linn. Soc. New. South Wales, **72**, 207 (1947). [12] J. C. Cookson, Proc. Linn. Soc. New South Wales, **72**, 183 (1947). [13] M. W. N. Edwards, Trans. Brit. Mycol. Soc., **8** (1922). [14] H. Engelhardt, F. Kinkelin, Abh. Senkenberg Naturf. Ges., **29** (1908). [15] R. Kräusel, Jahrb. Preuss. Geol. Land. f. 1918, 39 (1920). [16] R. Kräusel, Versunkene Floren, Frankfurt am Main, 1950. [17] G. Leshik, Paleontographica, B. 92, Abt. B (1952). [18] A. G. Nathorst, Rep. 2-nd Norwegian Arctic. Exped. in «Fram» 1898—1902, № 35, 1915. [19] L. Pampaloni, Attidella Reale Acad. dei Lincei, **11**, sér. 5, 248 (1902). [20] L. Pampaloni, Paleontographia Italica, **8**, 121 (1902). [21] R. Potonie, Arbeit. Inst. Paläobot. und Petrographie der Brennsteine, B. 4 (1934). [22] R. Potonie et al., Arbeit. Inst. Paläobot. und Petrographie der Brennsteine, B. 5 (1935). [23] C. O. Rosendahl, Bul. Torrey Bot. Club., 70, № 2 (1943). [24] F. Tiergart, Schrift aus d. Gebiet d. Brennstoff Geologie, H. 13 (1940).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

В. А. СЫСОЕВ

МИКРОСТРУКТУРА РАКОВИНЫ ХИОЛИТОВ И ИХ СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

(Представлено академиком А. И. Опариным 5 XI 1959)

В течение более чем вековой истории изучения хиолитов различны авторы по-разному трактовали систематическое положение этой группы Вначале хиолитов часто предположительно относили к головоногим моллю скам. Позднее, в продолжение всего прошлого века и в начале XX ве преобладало мнение, что хиолиты относятся к крылоногим моллюска Основанием для помещения хиолитов в эту группу моллюсков служило ч сто внешнее сходство их раковин, более же глубоко сравнительное рассм трение их строения не было проведено. Не была прослежена и филогени хиолитов, являющихся животными палеозойскими, в отличие от крылон гих, которые появились в верхнем мезозое.

Начиная с 1911 г., после работы Ч. Уолкотта ([7]) о среднекембрийски червях Канады, большинство авторов стало относить хиолитов к кольчаты червям. Ч. Уолкотт выяснил, что два вида хиолитов должны быть переопр делены и отнесены к двум родам кольчатых червей Wiwaxia и Selkirki В связи с этим был сделан вывод, что род Hyolithellus и несколько близки ему родов, в настоящее время входящих в отряд Hyolithellida ([3]), должн быть переведены в кольчатые черви. В отличие от Ч. Уолкотта, некоторы из последующих авторов отнесли к кольчатым червям всех хиолитов.

Такая трактовка систематического положения хиолитов не соответствуе действительности. Во-первых, нельзя, как это сделал Ч. Уолкотт, отрыват представителей отряда Hyolithellida от всех остальных хиолитов. Отря Hyolithellida генетически связан с другими хиолитами, так как формы и отрядов Camerothecida и Diplothecida в эмбриональном состоянии проходя стадию взрослого животного рода Hyolithellus. Во-вторых, нельзя согла ситься с отнесением как отряда Hyolithellida, так и всех хиолитов к коль чатым червям: у животных, описанных Ч. Уолкоттом, внутри раковин отсутствуют перегородки, устьевая часть их мягкого тела защищена боль шим количеством игл и крючков, раковина лишена крышечки и т. д.

Некоторые исследователи считали, что хиолиты относятся к моллюскам но занимают в этом типе своеобразное место и, по-видимому, вместе с други ми родственными животными составляют новый класс. Такого мнения при держивались: А. Неф ([5]), который выделил новый класс моллюсков Odonto morpha в составе хиолитов, тентакулитов и конулярий; супруги Термье ([6]) выделившие конулярий, хиолитов и тентакулитов в отдельный класс молл сков Eopteropoda; Г. П. Ляшенко ([1]), которая выделила новый класс жи вотных Coniconchia, предположительно отнесенный к моллюскам. Послед няя с некоторой долей сомнения относит к этому классу и хиолитов, вклю чая в него тентакулитов, стилиолин и новакий.

Все эти авторы отнесение нового класса к моллюскам в достаточно степени полно не обосновывали.

Действительно, по своей морфологии ([2]), а именно: по определенно форме и двусторонней симметрии раковины; наличию эмбриональной взрослой стадий; дифференциации раковины на спинную и брюшную сто

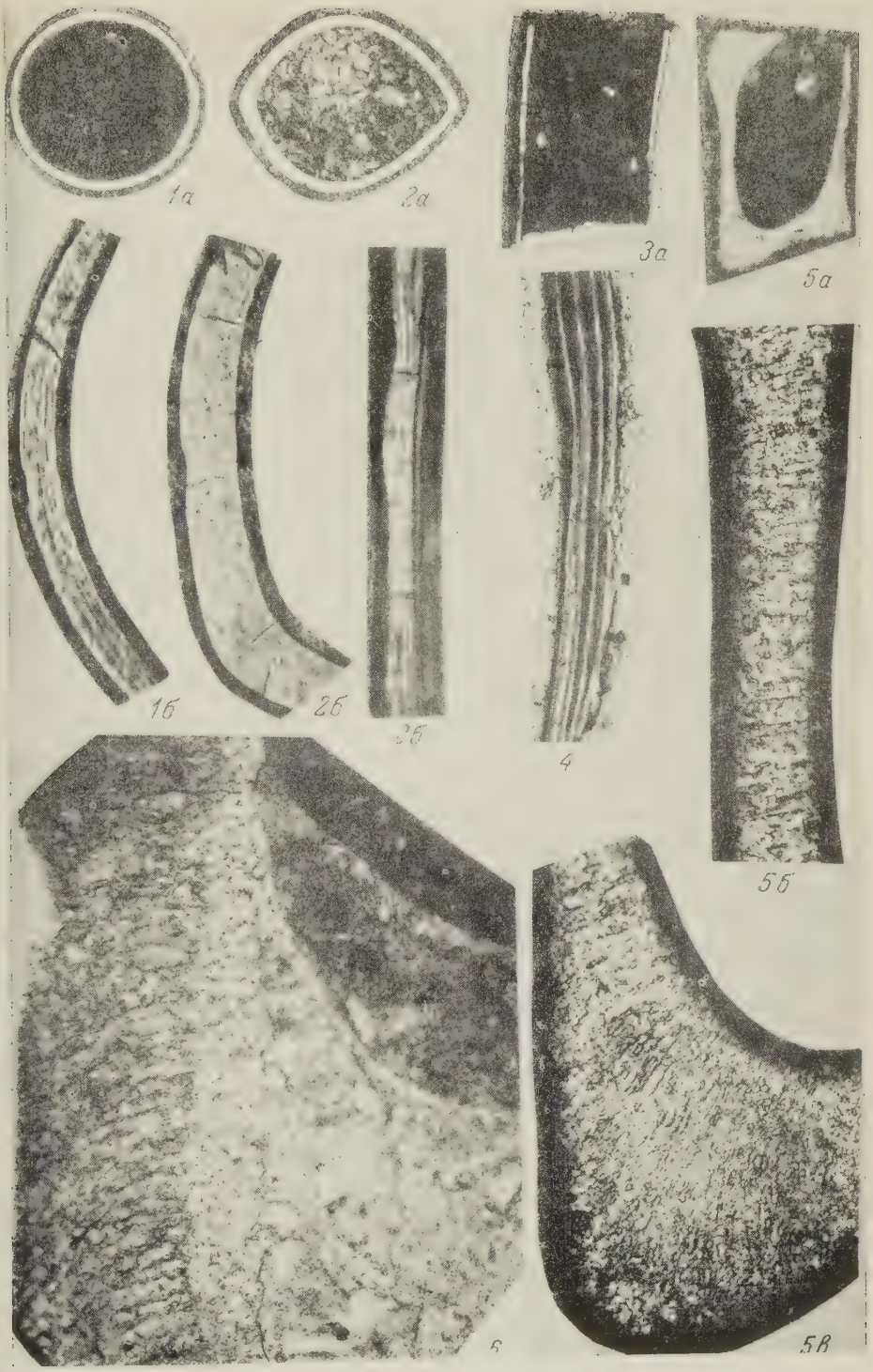


Рис. 1. *1* — Hyolithellus micans Billings; ПИН № 1345/29; *а* — общий вид поперечного сечения (45 ×); *б* — участок того же сечения (210 ×). *2* — Lentitheca sp.; ПИН № 1345/28; *а* — общий вид поперечного сечения (60×); *б* — участок того же сечения (225 ×). *3* — Hyolithellus micans Billings.; ПИН № 1345/27; *а* — общий вид участка продольного сечения (55 ×); *б* — стенка раковины, видная на предыдущей фигуре с левой стороны (225 ×). *4* — участок раковины брахиоподы; ПИН № 1345/30 (60×). Сравнить микроструктуру раковины брахиоподы с предыдущими фигурами. *5* — Quadrotheca clinisepta Syssoiev; ПИН № 1344/14; *а* — общий вид поперечного сечения (10 ×); *б*, *в* — отдельные участки того же сечения (50 ×). *б* — Camerotheca sp.; ПИН № 1344/12. Участок продольного сечения стенки в устьевом конце полости воздушных камер (70 ×)

оны; строению внутренней полости, состоящей из ряда камер; сложно строенному устью; своеобразной крышечке; присутствию мускульных отпечатков у раковины и крышечки; часто сложной скульптуре,— хиолиты некоторой долей сомнения должны быть отнесены к моллюскам.

Камнем преткновения в вопросе систематического положения хиолитов являлось то, что у этих животных была неизвестна микроструктура стенки раковины, которая была бы сходна с типичной структурой раковины моллюсков.

Ранее считалось, что стенка раковины хиолитов имеет многослойное строение. Подобная микроструктура была обнаружена автором в коллекции хиолитов из нижнего кембрия Якутской АССР. У двух форм, Hyolithellus micans Billings и Lentitheca sp., стенка раковины как в поперечном, так и в продольном сечении в прозрачных шлифах обнаруживает слоистое строение (рис. 1, *1—3*). Слои идут параллельно наружной поверхности раковины. Число их обычно до десяти и непостоянное даже у одной и той же раковины в разных ее частях. По своей структуре слой ничем не отличается от другого. Подобное же строение имеет стенка раковины некоторых тентакулитоидей.

Ввиду того, что такая микроструктура наблюдается в тех же местонахождениях и у других групп нижнекембрийской фауны Якутии, например брахиопод (рис. 1,*4*), подобное строение стенки у этих и, вероятно, других видов хиолитов представляет, по-видимому, результат специфических условий сохранности, т. е. не является первичным.

Несколькими авторами ранее было описано расслаивание раковины хиолитов на два и три слоя, наружная поверхность каждого из которых несет скульптуру, отличную от скульптур других слоев. Например, у Dorsolinevitus vomer (Holm) ([4]) наружный слой имеет тонкие острые продольные ребра, средний слой — крупные уплощенные продольные ребра с плоскими промежутками между ними, а внутренний — тонкие поперечные борозды.

Такое явление обнаружено и у нескольких видов из нижнего кембрия Якутской АССР. Так, Hyolithellus dupletabulatum Syssoiev имеет раковину, расслаивающуюся на два слоя, из которых наружный во много раз тоньше внутреннего. Наружная поверхность внешнего слоя орнаментирована поперечными кольцами неправильной формы и неравномерно расположенными вдоль раковины, которую дополнительно опоясывают острые борозды. Наружная поверхность внутреннего слоя несет поперечные кольца правильной формы и закономерно расположенные вдоль раковины. Борозды отсутствуют.

Во всех указанных выше примерах слои раковины в структурном отношении не разделяются и какая-либо поперечная микроструктура неизвестна.

Следует отметить, что у подавляющего большинства форм хиолитов как внешние признаки деления на два или три слоя (скульптурные различия), так и микроскопически видимые признаки слоистости не сохранились. Раковина обычно сильно перекристаллизована и стенка ее состоит из довольно крупных кристаллов кальцита или замещена другим материалом.

Поперечная структура раковины хиолитов до сих пор в литературе не описана. В коллекциях из нижнего кембрия Якутской АССР автором впервые были обнаружены несколько форм хиолитов, у которых сохранилась поперечная микроструктура стенки раковины.

У нескольких экземпляров Quadrotheca clinisepta Syssoiev и одного экземпляра Orthotheca sp. сохранилась структура раковины, указывающая, что стенка ее состояла из поперечных элементов (рис. 1,*5*). К сожалению, ввиду неполной сохранности, трудно точно указать форму этих элементов. Несмотря на это, совершенно ясно, что стенка состояла из отдельных призмочек, ориентированных почти нормально к плоскости стенки.

У одного экземпляра хиолитов, относящегося к Camerotheca sp., сохранилось двухслойное строение стенки раковины (рис. 1,*6*). Наружный слой

в 2,5 раза толще внутреннего. Он состоит из отдельных призмочек, ориентированных несколько косо к плоскости стенки. Точно форму призмочек установить не удалось ввиду их частичной перекристаллизации. У внутреннего слоя структура не сохранилась, но можно предполагать, что она была иной, чем у наружного. По-видимому, кристаллическая форма элементов внутреннего слоя оказалась менее устойчивой, чем у наружного слоя.

Следует отметить, что приблизительная форма призмочек и величина их у представителей разных родов и даже отрядов одинаковы. Высота призмы в несколько раз превышает ширину, размер которой колеблется от 0,01 до 0,04 мм.

Таким образом, можно сделать вывод, что стенка раковины хиолитов имела строение раковины моллюсков, но в процессе диагенеза структура и состав ее сильно изменились. Только очень редко у отдельных экземпляров сохранилось первичное строение стенки, да и то не совсем полно.

В свете всего изложенного представляется возможным окончательно отнести хиолитов и родственных им тентакулитов, стилиолин и новакий к типу моллюсков и признать, что эти животные составляют самостоятельный класс Coniconchia, который состоит из двух надотрядов: Hyolithoidea и Tentaculitoidea.

Место, которое занимают кониконхии в типе моллюсков, и генетические связи с другими классами этого типа пока неясны. Ближе всего они, по-видимому, к головоногим и брюхоногим моллюскам. С последними их иногда сближает форма и отчасти строение раковины, а с головоногими моллюсками — строение внутренней полости их раковины. Как от головоногих, так и от брюхоногих моллюсков кониконхии отличаются строением полости воздушных камер, которые друг с другом никак не сообщаются, строением мускульных отпечатков, устья и крышечки.

В кембрии хиолитоидеи появились уже со всеми основными, характеризующими их элементами строения. По сравнению с остальными группами кембрийских моллюсков хиолитоидеи во много раз многочисленнее и среди всей кембрийской фауны занимали одно из ведущих мест. Начиная с ордовика происходит постепенное угасание хиолитоидей, и в фауне верхнего палеозоя они играли ничтожную роль.

Тентакулитоидеи в среднем палеозое частично заместили хиолитоидей в экономике природы, но уже той большой роли, которую играли хиолитоидеи в кембрии, не имеют. Не достигли они и той сложности организации, которой обладали хиолитоидеи в девоне. Даже наоборот — среднепалеозойские тентакулитоидеи устроены обычно проще, чем кембрийские хиолитоидеи, и это был, по-видимому, их путь приспособления к окружающим условиям. В триасе имеется только несколько сомнительных находок кониконхий.

Совершенно ясно, что кониконхии как самостоятельная группа животных сложились еще в докембрии. Кажется вероятным, что в составе типа моллюсков они выделились значительно раньше других групп. Этим можно объяснить примитивность их строения по сравнению с другими классами моллюсков и некоторую «промежуточность» его. По-видимому, кониконхий можно трактовать как инадаптивную группу моллюсков, которая «развила» возможности своей организации до предела, а затем в борьбе за существование была вынуждена уступить место другим, более высокоорганизованным классам моллюсков.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
23 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. П. Ляшенко, Бюлл. МОИП, отд. геол., **30**, в. 1, 94 (1955). [2] В. А. Сысоев, ДАН, **116**, № 2, 304 (1957). [3] В. А. Сысоев, ДАН, **125**, № 2, 297 (1959). [4] G. Holm, Sveriges Geol. unders., ser. C, № 112, 1 (1893). [5] A. Naef, Ergebn. u. Fortschr. d. Zoologie, 6, 1, 46 (1924). [6] G. et. H. Termier, Notes et Mem. Service Geol. Maroco, № 69, 1 (1947). [7] Ch. D. Walcott, Smith. Misc. Coll., **57**, № 4, 69 (1911).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ЦИТОЛОГИЯ

А. Ф. ГОРДЕЕВА

О МИТОТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ЯДЕР В ДВУЯДЕРНЫХ ЭПИТЕЛИАЛЬНЫХ КЛЕТКАХ ОБПЛАЦЕНТАРНОЙ ЗОНЫ ХОРИОНА У КРОЛИКА

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 21 XII 1959)

При изучении гистогенетических процессов в эпителиальном пласте риона у зародышей кролика нами были обнаружены двуядерные клетки, ба ядра которых синхронно находились в состоянии митоза.

Объектом исследования служила обплацентарная зона хориона у зародышей кролика в возрасте 10—14 суток утробной жизни. Основные наблюдения получены при изучении тотальных препаратов, фиксированных в ценкеровской жидкости с формалином и окрашенных железным гематоксилином по Гейденгайну.

Эпителиальный пласт в указанной зоне содержит множество двуядерных клеток, число которых по отношению к одноядерным составляет в среднем 9—42%, достигая в отдельных участках пласта 100%. Двуядерные клетки различны как по величине цитоплазменного тела, так и (главным образом) по размерам ядер (рис. 1*а*). В каждой же клетке ядра, как правило, почти равны между собой. Суммарная величина ядер в наименьших по размеру двуядерных клетках превышает величину ядер в таких же наименьших по размеру одноядерных клетках. Расположение ядер в двуядерных клетках неоднотипно: они или тесно соприкасаются (число таких клеток со «сдвоенными» ядрами составляет 40% от общего числа двуядерных клеток), или находятся на том или ином расстоянии друг от друга.

По литературным данным ([1]), основным способом размножения клеток в провизорных органах является амитоз. Тесно сближенные в паре ядра возникают или путем образования одностороннего, постепенно увеличивающегося углубления стенки исходного ядра или благодаря формированию в нем внутриядерной пластинки. Амитотическое деление ядра сопровождается амфифазой ([2]), во время которой происходит раздвигание ядер (об этом свидетельствует наличие двуядерных клеток с ядрами, находящимися на различном расстоянии). Амитотический процесс в клетках хориона — это не только способ формирования двуядерных клеток в данном органе, но и основная форма размножения его клеток. О возникновении одноядерных клеток из образующихся амитотическим путем двуядерных свидетельствуют: а) цитотомия последних на стадии амфифазы, б) наличие в зоне нахождения двуядерных клеток попарно расположенных одноядерных, одинаковых по величине и морфологии.

Наравне с амитотическим размножением эпителиальных клеток хориона имеет место их митотическое размножение. Количество митотически делящихся клеток по отношению ко всем остальным клеткам пласта составляет 1,9—2,3%. Течение митоза в одноядерных клетках сопровождается расхождением хромосом к полюсам последних и формированием телофатических ядер. Окончательному оформлению телофатических ядер сопутствует деление клеточного тела.

Наряду с митозами в одноядерных клетках наблюдаются митозы и в ядрах двуядерных клеток. Как уже указывалось, эти митозы характе-

ризуются синхронностью протекания. Встречаются двуядерные клет в которых пары тесно сближенных ядер находятся в состоянии ранней п фазы (рис. 1*б*). В других двуядерных клетках на месте двух ядер, сохран форму последних, содержатся две группы рыхло расположенных хромос (рис. 1*в*). Процент таких митотически делящихся двуядерных клеток сост ляет 0,2, однако, несмотря на просмотр большого количества препара мы не встретили последующих фаз митоза этих клеток—метафазы и анафа Обычного вида телофаз мы также не встречали.

Среди описанных в литературе типов реконструкции телофатическ ядер имеется тип реконструкции таких ядер путем слияния отдельн хромосомных пузырьков. Это навело нас на мысль, что в нашем объе при митозе в двуядерных клетках имеет место данный тип реконструкц ядер в телофазе. Действительно, среди двуядерных клеток имеются клет с парами ядер своеобразной «бугристой» формы. Некоторые из таких яд представляются группой неполностью слившихся между собою мелк ядер (рис. 1*г'*). Эти последние соответствуют по своей величине отдельн «буграм» описанных выше крупных «бугристых» ядер (рис. 1*г''*). Мы пол гаем, что ядра «бугристой» формы образуются как результат последующе слияния хромосомных пузырьков в телофазе. Если это так, то телофати ские ядра в дальнейшем, благодаря окончательному слиянию хромосомн пузырьков, переходят в стадию интерфазы.

Все сказанное выше относительно митотического процесса в двуядерн клетках позволяет сделать следующее заключение: в отличие от классич ской схемы митоза в одноядерных клетках, в двуядерных клетках данно объекта митоз протекает укороченным путем, при котором реконструкц ядер происходит не после анафазы, а минуя ее, непосредственно на ба профатических хромосом. Поскольку отсутствует расхождение хромос в анафазе, в телофатических ядрах оказывается удвоенное число хромосо В результате этот укороченный путь митоза ведет к формированию увел ченных по объему полиплоидных ядер. Такая разновидность митоза в одн ядерных клетках уже описана в монографии Э. Вильсона [1] под названи моноцентрического митоза, характерной чертой которого является то отсутствие расхождения хромосом и формирование полиплоидных яде

Новое в описанном нами процессе — это синхронность протекания мон центрического митоза в парах сближенных ядер двуядерных клеток.

Представляет интерес также и следующее: наличие митотического с стояния в «сдвоенных» ядрах двуядерных клеток (образующихся в резул тате амитоза) подтверждает указания ряда исследователей [3–7] о возмо ности смены амитоза митозом.

Ставропольский государственный медицинский институт

Поступило 13 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Э. Вильсон, Клетка, **1**, 1936. [2] М. А. Барон, Реактивные структуры вну ренних оболочек, Л., 1949. [3] А. Максимов, Anat. Anz., **33**, 89 (1908). [4] П. С. Р вуцкая, Журн. общ. биол., **13**, № 1, 28 (1952). [5] Б. Б. Фукс, Усп. совр. био **36**, 1 (4), 100 (1953). [6] Л. П. Липчина, О способах размножения опухолевых клето в кн. Новые данные по проблеме развития клеточных и неклеточных форм живого щества, 1954. [7] Н. С. Нестеров, Изв. АН СССР, сер. биол., № 4, 403 (1958).

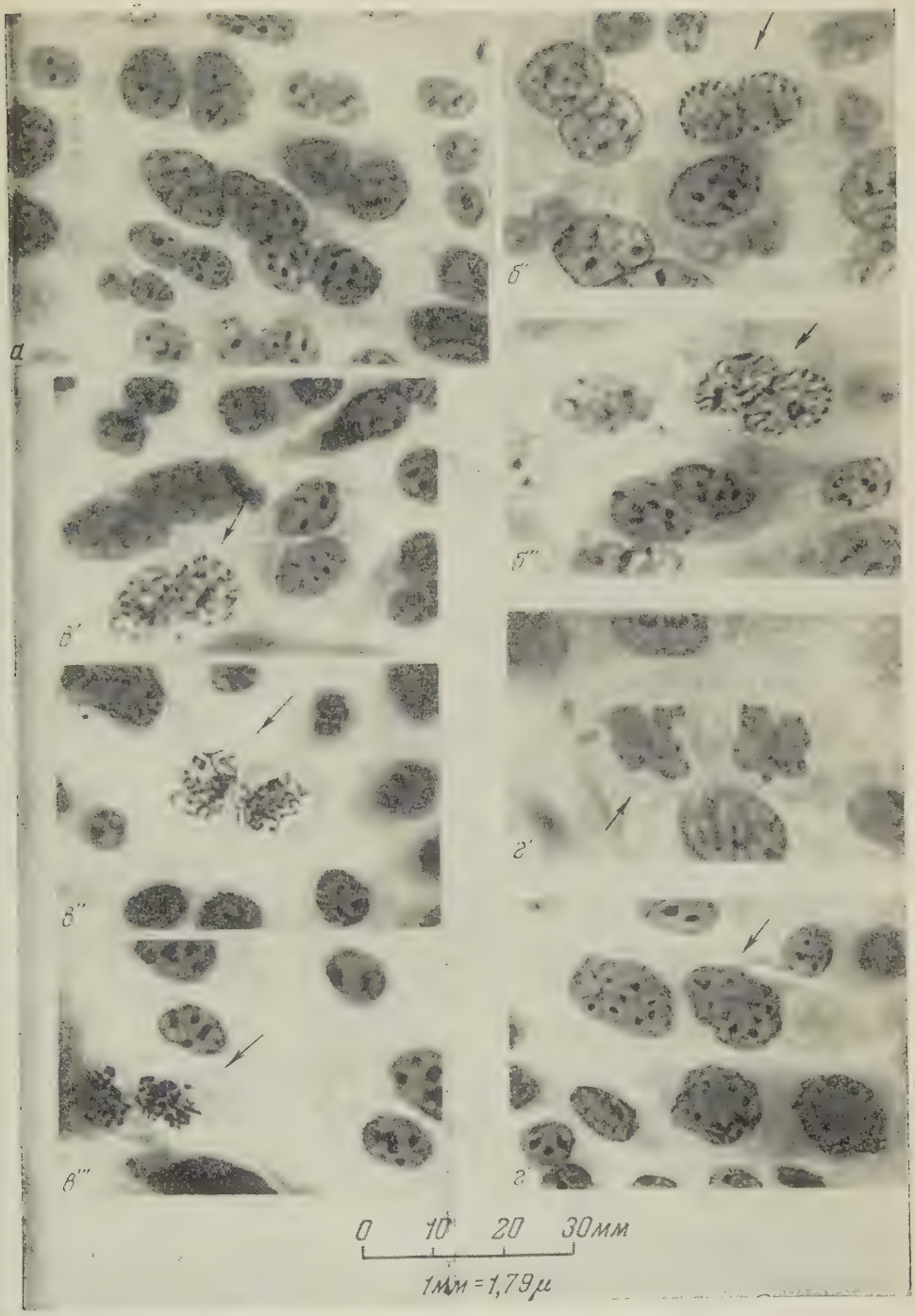


Рис. 1. Участки из тотальных препаратов эпителия обплацентарной зоны хориона у кролика. Об. 90, ок. 7 ×. *а*—видны пары примерно равных по величине ядер в двуядерных клетках; размеры ядер в соседних двуядерных клетках различны; *б*, *в* — синхронное состояние ранней (*б'*, *б''*) и поздней (*в'*, *в''*) профазы и метапаузы (*в'''*) в ядрах двуядерных клеток; *г* — пары телофатических ядер, состоящих из отдельных хромосомных пузырьков (*г'*) и имеющих бугристую форму (*г''*) в результате слияния последних

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ЦИТОЛОГИЯ

М. В. КЛЮЧАРЕВА

СУЩНОСТЬ ПРОЦЕССА ОПЛОДОТВОРЕНИЯ В СВЕТЕ НОВЫХ ДАННЫХ О РАЗВИТИИ ХРОМОСОМ В ЗИГОТЕ

(Представлено академиком Т. Д. Лысенко 22 VIII 1959)

В литературе имеются самые противоречивые высказывания о роли и значении ядрышек в жизнедеятельности клетки ([2-4,8,9,11,15,20]). Летре ([16]) и Зибс ([17,18]), изучая строение ядрышек, выяснили, что они состоят из двух компонентов: нитчатых структур, окрашивающихся по Фельгену метиловым зеленым, и аморфного вещества. Бернар, Оберлинг ([13]) считают эти нитчатые структуры фельгенотрицательными и содержащими только РНК.

О поведении нитчатых структур в ядрышках перед митозом и во время митоза в литературе ничего неизвестно. Нет данных и о дальнейшей судьбе ядрышек в зиготе. Известно только, что после слияния яйцеклетки со спермием в ней появляется наряду с уже имеющимся материнским ядрышком—отцовское.

Нами ([5]) частично опубликованы факты, говорящие о том, что ядрышки в зиготе растительных клеток являются зачатками новых ядер (аналогами пронуклеусов в зиготе животных). В этих зачатках ядер происходит формирование хромосомных наборов. Дальнейшие исследования подтверждают ранее полученные данные.

Наблюдая за яйцеклеткой после опыления, мы заметили, что ядрышко на разных этапах развития меняет свое положение в ядре. Перед излиянием пыльцевых трубок в зародышевый мешок оно находится со стороны микропиле. После излияния трубок ядрышко может переместиться в противоположную сторону или оказаться несколько сбоку.

Выяснилось, что местоположение ядрышка во многом зависит от того, где в данный момент находится спермий, оно передвигается в сторону спермия. Если, например, пыльцевая трубка излила свое содержимое между яйцеклеткой и полярными ядрами, то ядрышко, как правило, из микропилярной, верхней части зародышевого мешка перекочует в противоположную сторону, ближе к спермию (рис. 1*а*).

Явление тяготения ядрышка к спермию можно наблюдать и на рисунках многих других авторов ([1,9,10,12]).

Факты проникновения спермия в ядрышко говорят о том, что не только ядрышко имеет тяготение к спермию, но и спермий также стремится к ядрышку. На рис. 1*б* показан момент вхождения спермия в ядрышко.

После вхождения спермия ядрышко резко меняет свою окраску и дает положительную реакцию на ДНК. В дальнейшем спермий, вошедший в ядрышко, растворяется в нем и образуется молодое ядро или предъядрие, в котором будут развиваться хромосомы. Отцовское ядрышко в ядре яйцеклетки в данном случае уже не образуется.

Войдя в ядро яйцеклетки, тело спермия, состоящее из густо переплетенных спиралевидных нитей (рис. 1*в*), претерпевает существенные изменения. Изменяется его форма, величина (рис. 2*в*, 3*а*). Нити разрыхляются, утолщаются и на местах перекреста образуют глыбки. Через некоторое

время внутри спермия среди нитей образуется небольшой просвет — лость несколько овальной или круглой формы. В этой полости сквозь х матиновую сеть начинает просвечивать гомогенное прозрачное тельце, в нее пузырек, который при окраске по Фельгену, с подкраской в лихт-грк слегка окрашивается только в зеленый цвет. Этот прозрачный пузы является отцовским зачатком ядра (рис. 2*а*, *б* и 3*а*).

После образования предъядрий спермий продолжает разрушаться. Е тело из нитевидного все более превращается в массу, состоящую из глыбо

Рис. 1. Ядра яйцеклеток ячменя. Окраска по Фельгену (15 × 90). *а* — вхождение спермия в ядро, ядрышко подходит к спермию; *б* — спермий вошел в ядрышко яйцеклетки; *в* — спермий в ядре яйцеклетки, в материнском ядрышке образовался зачаток ядра, в котором возникает хроматиновая сеть

капелек, нити же становятся все менее заметными. Капельки ДНК, которы уже почти ничем между собою не соединены, расплываются по ядру. Благ даря этому в ядре яйцеклетки появляется ДНК. Большая часть ДН спермия устремляется к предъядриям, особенно к материнскому.

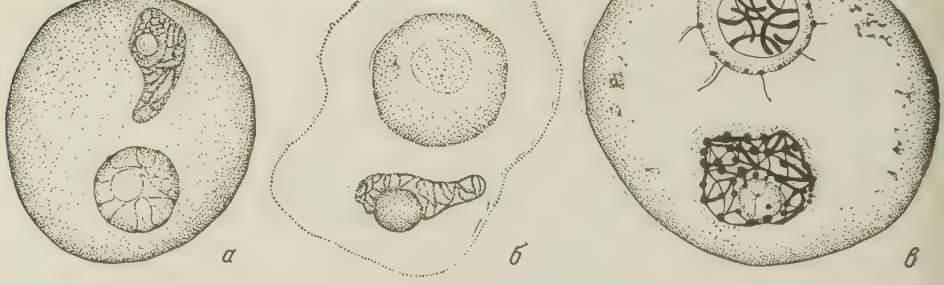


Рис. 2. Ядра яйцеклеток ячменя. Окраска по Фельгену (15 × 90). *а* — спермий вошел в яд яйцеклетки и полярное ядро (*б*) (двойное оплодотворение), в ядрышке яйцеклетки и спермиях образуются предъядрия; *в* — в материнском ядрышке образовался зачат ядра, с развивающейся хроматиновой сетью, в спермии — начало образования ядрыш (предъядрия)

Мы проследили разрушение спермия в ядре яйцеклетки, расплыван ДНК спермия в виде глыбок, капелек по ядру и образование отцовско зачатка ядра.

Многие авторы указывают, что зигота отличается от яйцеклетки те что она больше по размерам, что в ней идет накопление запасных вещест образование двух ядрышек и т. д. Но никто не обращал внимания на т что ядрышко первым реагирует на опыление и на появление спермие в зародышевом мешке и что по состоянию материнского ядрыш можно безошибочно определить состояние яйцеклетки и зиготы, врем слияния со спермием.

При изучении ядрышка, прежде всего, следует обращать внимание на появление в нем ДНК. До опыления при окраске по Фельгену ядрышко бесцветное, гомогенное, с несколькими вакуольками. Вхождение спермия в ядро яйцеклетки, его разрушение и расплывание по ядру ведет к накоплению вокруг ядрышка ДНК в виде довольно плотного кольца или слоя, состоящего из капелек, глыбок.

Одновременно с этим в материнском ядрышке происходит перестройка, обновление. Обновление ядрышка начинается с того, что в центре его по-

Рис. 3. Ядра яйцеклеток ячменя и ржи. Окраска по Фельгену (15 × 90). *а* — в материнском ядрышке (предъядрии) развивается хроматиновая сеть, в спермии образуется зачаток ядра (ячмень); *б* — в спермии образовалось два зачатка ядра, в материнском ядрышке никаких изменений нет (рожь); *в* — материнское ядрышко притягивает глыбки ДНК, в нем — начало образования предъядрия. Среди глыбок ДНК спермия возникло три предъядрия (рожь)

является бесцветный, прозрачный пузырек, очень похожий на пузырек при зарождении отцовского предъядрия. Пузырек вырастает и образует зачаток ядра (рис. 2*а*, *б*, 3*в*). В этом молодом ядре происходит развитие хроматиновой сети, из которой формируются хромосомы. Следовательно перед развитием хромосом материнское ядрышко обновляется и образует предъядрие.

На рис. 1*в* и 2*в* показаны такие обновленные ядрышки с зачатками ядер. Следует отметить, что старое ядрышко некоторое время сохраняется вокруг молодого ядра. Оно всегда окружено глыбками ДНК спермия. Возможно, что старое ядрышко в какой-то степени играет роль в накоплении ДНК, для построения хроматиновой сети в предъядриях. На рис. 4 показаны дальнейшие этапы формирования хромосом.

Образование предъядрий и развитие хромосом в них проходит сравнительно медленно и при окраске по Фельгену можно довольно легко уловить вышеописанные картины на препаратах. При других окрасках (гематоксилин, генциан-виолет, по Модилевскому) тело зачатков ядер и возникающая в нем хроматиновая сеть окрашиваются в одинаковый цвет, причем очень сильно, поэтому проследить образование хромосом невозможно.

При оплодотворении существенную роль играет количество вещества, привнесенного спермиями. Большее количество вошедших спермиев способствует быстрейшему развитию зачатков ядер и развитию в них хромосом и создает организм с большей жизнеспособностью. Обычно образование зиготы представляли как простое увеличение яйцеклетки, в которой растворился спермий и образовалось второе ядрышко. Между тем вхождение спермия (или спермиев) вызывает перестройку всего ядра яйцеклетки, в результате которой возникают зачатки ядер.

Таким образом, развитие зиготы есть процесс возникновения мужского и женского зачатков ядер и образование в них хромосомных комплексов. Сущность процесса оплодотворения заключается не в простом соединении мужского и женского начала, а в образовании новой клетки, зиготы, способной к саморазвитию, т. е. в становлении жизнеспособной клетки.

Процесс оплодотворения — это, прежде всего, процесс создания жизнеспособности будущего организма.

При образовании мужского и женского предъядрий в зиготе растительных клеток мы обнаружили полную аналогию с образованием пронуклеусов в яйцеклетке животных. Так же как сперматозоид, войдя в яйцеклетку

Рис. 4. Ядра зигот ячменя. Окраска по Фельгену (15 × 90). *а* — в ядре яйцеклетки одно предъядрие, в нем образуются хромосомы, это предъядрие могло образоваться в результате слияния ядрышка со спермием; *б* — образование хромосом в двух ядрышках, хромосомы почти не выходят за пределы предъядрий; *в* — хромосомы при формировании вышли за пределы зачатков ядер; *г* — дальнейший этап формирования хромосом (метафазы)

дает начало пронуклеусу, спермий растений дает начало предъядрию. И в пронуклеусе животных, и в зачатках ядер растений развиваются хромосомные комплексы ([14]). И в животной, и в растительной яйцеклетках женский пронуклеус перед образованием в нем хромосом обновляется или возникает вновь ([6]).

Говоря об объединении половых клеток, Т. Д. Лысенко ([7]) пишет: «В конечном итоге ни одна из этих клеток не остается, получается третья, новая, одна вместо двух».

Полученные нами данные подтверждают эту мысль.

Институт генетики
Академии наук СССР

Поступило
22 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. Н. Герасимова, Cellule, **42**, 103 (1933). [2] Б. В. Кедровский, Усп. совр. биол., **32**, № 3, 309 (1951). [3] Б. В. Кедровский, К. А. Трухачева, ДАН, **86**, № 4 (1952). [4] Б. В. Кедровский, Н. Л. Юшкевич, ДАН, **110**, № 2 (1956). [5] М. В. Ключарева, ДАН, **127**, № 2 (1959). [6] О. Б. Лепешинская, Происхождение клеток, М., 1950. [7] Т. Д. Лысенко, Агробиология, М., 1952. [8] П. В. Макаров, Усп. совр. биол., **42**, № 3 (6) (1956). [9] Я. С. Модилевский, Бот. журн., **10**, № 2 (1953). [10] С. Г. Навашин, Избр. тр., 1951. [11] А. А. Савинова, Усп. совр. биол., **16**, в. 2 (5) (1958). [12] М. В. Черноярова, Новые данные по эмбриологии Myosurus minimus, 1915. [13] В. Бернар, А. Бауэр и др., Проблемы цитофизиологии, пер. под ред. Мейсель, 1957. [14] C. R. Austin, M. W. Bishop, Biol. Rev., **32**, 296 (1957). [15] T. Caspersson, а) Naturswiss., **29**, 34 (1941); б) Symp. Soc. Exptl. Biol., № 1 (1947); в) Cell growth and cell function, N. Y., 1950. [16] R. Lettré, Simposium on fine structure of cells, N. Y., **141** (1955). [17] R. Lettre, W. Siebs, Naturwiss., **41**, № 19 (1954). [18] R. Lettre, Strahlentherapie, Sonderbd. **34**, 62 (1956). [19] W. Stich, Experientia, **12**, № 1, 7 (1956). [20] W. Flemming, Arch. mikrobiol. Anat., **18** (1882).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ГЕНЕТИКА

Академик Н. В. ЦИЦИН и М. А. МАХАЛИН

ПОЛИПЛОИДНАЯ ВЕТВИСТАЯ РОЖЬ

Одним из существенных недостатков созданного нами в свое время (Цицин) сорта озимой ветвистой ржи является его мелкозерность. Вес 1000 зерен ветвистой ржи при массовом рядовом посеве составляет в среднем 20 г против 28—30 г у районированного сорта озимой ржи Вятка московская. Несмотря на целый ряд положительных свойств, имеющихся у ветвистой ржи, ее мелкозерность не позволяет ей выдерживать конкуренцию с районированными сортами. В связи с этим перед нами встала задача создать новый сорт ветвистой ржи, с крупным высококачественным зерном.

Использовав метод полиплоидии, мы в результате обработки семян озимой ветвистой ржи колхицином получили новый вид озимой ветвистой полиплоидной ржи ($2n = 28$). Работы по созданию полиплоидной ржи нами были начаты в 1957 г. Первая обработка семян колхицином была проведена в феврале — марте.

Таблица 1

Варьирование некоторых признаков у ветвистой полиплоидной ржи (урожай 1959 г.)

Признаки	Полиплоидная ($2n=28$)		Диплоидная ($2n=14$)	
	варьирование признаков	среднее	варьирование признаков	среднее
Высота растения, см	110—150	140	120—160	138
Кустистость общая	4—21	9,3	6—21	11,6
Кустистость продуктивная	4—20	8,2	6—20	9,9
Длина колоса, см	9—12	9,7	7,3—12	9,0
Вес 1000 зерен, г	27—34	30,0	19—22	20,0

Семена ржи обрабатывались раствором колхицина различных концентраций; лучшие результаты были получены при обработке наклюнувшихся семян 0,03% раствором колхицина в течение 24 час. После обработки семена промывались и высевались в набитые землей бумажные стаканчики.

Всего в 1957 г. было получено 12 полиплоидных растений. Собранные с них и посеянные семена дали в 1958 г. 160 полиплоидных растений.

Следует отметить, что озерненность в C_1 была невысокой: от 3—5 до 25—30 зерен на колос. Осенью 1958 г. зерна с лучших растений, имеющих ветвистые и наиболее озерненные колосья, были посеяны на изолированном участке на площади 50 м². В качестве контроля была посеяна диплоидная ветвистая рожь. В 1958—1959 гг. растения перезимовали хорошо: обычная ветвистая рожь перезимовала на 93,6%, полиплоидная на 90%. По характеру развития и длине вегетационного периода различия между этими формами ржи в 1959 г. были незначительны.

У обычной ветвистой ржи колошение наступило 30 V и созревание 29 VII, а у полиплоидной формы соответственно 1 VI и 31 VII. Наблюдая за развитием осенних посевов 1959 г., можно было видеть, что очень много растений полиплоидной ржи кустилось одновременно с контролем.

Изучение морфологических признаков в C_2 показало, что полиплоидная форма имеет более широкий лист с более темной окраской, более толстый стебель и более крупные колоски, чем диплоидная форма.

Таблица 2

Результаты анализа растений ветвистой полиплоидной ржи

№ делянки и растения	Высота растения, см	Кустистость		Длина колоса, см	Тип колоса	Число анализ. колосьев	Число зерен с анализ. колосьев	Число зерен на один колос	Вес 1000 зерен,
		общая	продуктивн.						
2/3	130	11	9	10,4	Ветв.	8	643	80*	27,0
2/7	130	13	11	10,2	Ветв.	2	159	79	29,0
2/11	127	9	6	9,6	Ветв.	6	276	46	32,0
4/1	145	6	6	9,0	Промеж.	6	305	51	30,2
4/8	135	7	6	10,0	Ветв.	5	279	56	33,5
4/14	142	11	10	10,8	Промеж.	10	400	40**	29,2
6/7	145	10	8	12,5	Ветв.	8	541	67	30,0
9/2	145	13	13	10,4	Ветв.	9	515	57	31,4
					Промеж.	4			
9/3	140	4	4	8,2	Ветв.	3	213	71	34,1
9/13	135	11	9	11,0	Промеж.	6	332	55	34,1
10/2	130	6	5	11,6	Ветв.	5	283	56	32,0
16/5	115	5	4	9,0	Ветв.	4	328	82	30,0
18/5	145	5	4	11,0	Ветв.	4	245	61	30,3

* Один колос имел 110 зерен.
** Один колос имел 112 зерен.

Как видно из табл. 1, общая и продуктивная кустистость у полиплоидной ржи несколько ниже, а колос крупнее, чем у диплоидной (рис. 1). Вес 1000 зерен у вновь полученной полиплоидной формы ветвистой ржи равен в среднем 30 г против 20 г у диплоидной формы. Как видно из табл. 2, ряд растений полиплоидной ржи имеют вес 1000 зерен 32—34 г, следовательно, полученная полиплоидная форма ветвистой ржи имеет абсолютный вес зерна в среднем на 50—60% выше, чем исходная форма.

а *б* *в*

Рис. 1. Колосья ветвистой ржи диплоидной (*а*) и полиплоидной (*б*, *в*)

Таким образом, полиплоидная рожь по крупности зерна стоит наравне с лучшими районированными сортами озимой ржи. Однако озерненность полученной нами полиплоидной ржи пока еще не слишком высокая: средняя озерненность у полиплоидной ржи в 1959 г. была 45 — 50 зерен на 1 колос, хотя имеются отдельные растения с озерненностью до 70—80 и более зерен на колос (табл. 2).

Зерно полиплоидной ржи, как правило, хорошо выполненное и выраженное. По внешнему виду оно отличается от зерна диплоидной ржи в основном более крупным размером (рис. 2).

Биохимический анализ зерна, проведенный в Лаборатории физиологии развития Главного ботанического сада АН СССР, показал, что полиплоидная форма ветвистой ржи имеет более высокое содержание белка в зерне (табл. 3).

Таблица 3

Содержание белка в зерне ветвистой полиплоидной ржи в процентах

Сорт	Азот		Содержание протеина (общий N×5,7)	Содерж. белка (белковый N×5,7)
	общий	белковый		
Ветвистая рожь полиплоидная	2,77	2,51	15,8	14,3
Ветвистая рожь диплоидная (сортоиспытание)	2,54	2,26	14,5	12,9
Ветвистая рожь диплоидная (широкорядный посев)	2,55	2,27	14,5	12,9

В дальнейшем мы ставим себе задачу повысить озерненность полиплоидных форм ветвистой ржи.

Наличие в популяции ветвистой полиплоидной ржи растений, имеющих озерненность до 80 зерен на колос, несомненно позволит отобрать нам более

а *б*

Рис. 2. Зерна ветвистой ржи диплоидной (*а*) и полиплоидной (*б*)

продуктивные крупнозерные формы с более высокой озерненностью колоса, чем районированные сорта озимой ржи.

Для дальнейшего изучения ветвистой полиплоидной ржи и отбора наиболее продуктивных растений осенью 1959 г. она была посеяна на площади 600 м².

Поступило
5 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. П. Бреславец, в кн. Президенту АН СССР акад. В. Л Комарову, М., 1939. [2] Л. П. Бреславец, ДАН, 29, № 4 (1940). [3] Н. В. Цицин, Бюлл. Главн. бот. сада, в. 10 (1951). [4] A. Müntzing, Hereditas, 57, № 1—2 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

БИОФИЗИК

И. И. САПЕЖИНСКИЙ и член-корреспондент АН СССР Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ БЕЛКА И НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ

Вопрос о первичном механизме лучевого поражения является одн из главных в радиобиологии. В связи с этим приобретает большую ва ность изучение возбужденных и свободнорадикальных состояний белк и нуклеиновых кислот и выяснение их роли в происходящих в пораженн клетке биохимических процессах. Кроме того, изучение реакций первичн активных состояний с различными химическими веществами может ста одним из перспективных направлений в разработке проблемы создани эффективных защитных средств против лучевого поражения.

Электронно-возбужденные молекулы теряют энергию возбуждения времена порядка 10^{-8}—10^{-9} сек. посредством флуоресценции или пут перехода энергии электронного возбуждения в колебательную, либо за сч соударений, а также вследствие конверсии в метастабильное (триплетно состояние. Биохимическая роль процесса потери энергии вследствие флу ресценции, по-видимому, несущественна. Второй путь преобразования эне гии может создавать активированные молекулы обычного типа со связям расслабленными за счет энергичных колебаний. Такие молекулы мог вступить в подходящие химические реакции. Масштаб химических повр ждений клетки активированными молекулами, по всей вероятности, так невелик. Наибольший интерес представляют метастабильные триплетны состояния белков и нуклеиновых кислот. По А. Н. Теренину ([1]), метаст бильные состояния сложных молекул представляют собой бирадикал т. е. частицы, имеющие высокую химическую активность. Триплетные с стояния обладают большой продолжительностью жизни (до сотых доле секунды при комнатной температуре), в связи с чем их стационарная ко центрация значительно превышает концентрацию возбужденных молеку в синглетном состоянии.

Появление в клетках высокореакционноспособных метастабильны состояний (бирадикалов) белков и нуклеиновых кислот может обусловли вать протекание различных свободнорадикальных реакций, нарушающи клеточный метаболизм и вызывающих нежелательные биохимически сдвиги.

Одним из наиболее распространенных способов исследования метаста бильных состояний, возбуждаемых в веществе действием света или иониз рующих излучений, является изучение фосфоресценции при низких тем пературах.

Фотсфосфоресценция биологических объектов изучалась в ряде рабо ([2,3]). Наибольший интерес представляет исследование фотофосфоресценци ряда белков и аминокислот ([3]). Спектр фотофосфоресценции этих вещест лежит в сбласти 400—500 мμ и имеет несколько максимумов (при 402, 418, 44 и 460—470 мμ). Время жизни метастабильных состояний белков при тем

пературе жидкого азота (77° К) достигало 3 сек. Фотофосфоресценция нуклеиновых кислот, по-видимому, не изучалась. Отсутствуют в литературе также данные по гамма-фосфоресценции важнейших химических компонентов клеток — белков и нуклеиновых кислот.

Настоящая работа была поставлена с целью установить существование метастабильных состояний белков и нуклеиновых кислот при воздействии на них гамма-излучения. Одновременно проводилось изучение фотофосфоресценции этих же объектов.

Спектры, а также кинетика затухания фотофосфоресценции белков и нуклеиновых кислот снимались на трехпризменном спектрографе со стеклянной оптикой ИСП-51 с фотоэлектрической приставной ФЭП-1. Образцы помещались в дьюаровский сосуд с прозрачными стенками, наполненный жидким азотом, и освещались сверху ртутной лампой сверхвысокого давления СВД-120 А через светофильтр УФС-1, пропускающий 230—400 мμ. Система дисков позволяла изучать фосфоресценцию со временем затухания более 0,1 сек. Свечение образца фокусировалось линзой на щель спектрографа. Снятие спектров и кинетики затухания гамма-фосфоресценции проводилось на установке, представленной на рис. 1.

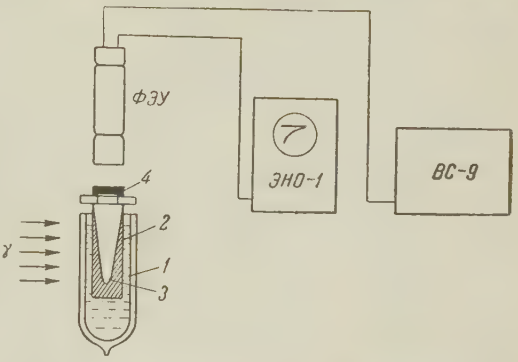


Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения гамма-фосфоресценции. *1* — Дьюаровский сосуд с жидким азотом, *2* — металлический стакан, *3* — намороженное вещество, *4* — светофильтр

Раствор изучаемого вещества намораживался в металлический стакан, помещенный в дьюаровский сосуд с жидким азотом, и облучался направленным пучком гамма-лучей от терапевтической гамма-установки ГУТ-СО-400 (мощность дозы 15 г/мин) в течение 2—3 мин., затем облучение прекращалось, и с помощью электронного осциллографа со временем развертки до 10 сек. ЭНО-1 регистрировалась кинетика затухания свечения. Для получения кинетической кривой затухания производилось фотографирование изображения на экране осциллографа. Спектр гамма-фосфоресценции оценивался по падению фототока при помещении светофильтров между сосудом с веществом и фотоумножителем. В опытах использовалось 15 светофильтров, что давало возможность перекрыть область от 220 до 550 мμ.

В первых же опытах нам удалось зарегистрировать отчетливо выраженную гамма-фосфоресценцию белка и нуклеиновых кислот, свидетельствующую об образовании метастабильных состояний этих веществ.

На рис. 2 *А* показаны спектр и кинетика затухания фото- и гамма-фосфоресценции 1% раствора яичного альбумина. На спектре виден ряд перегибов и максимумов, соответствующих длинам волн 420, 440, 470 и 495 мμ (ср. с положениями максимумов в работе [3]).

Кинетика затухания фосфоресценции описывается кинетическим уравнением первого порядка, т. е. интенсивность свечения спадает со временем пропорционально $I^{-t/\tau}$, где τ — время жизни метастабильного состояния. Для яичного альбумина величина τ оказалась равной 6,6 сек.

Обращает на себя внимание хорошее совпадение спектров и кинетики затухания фото-и гамма-фосфоресценции белка. На рис. 2*Б* и *В* представлены спектры и кинетика затухания фото-и гамма-фосфоресценции 0,01% растворов РНК и ДНК. Как и в случае опытов с белком, имеет место хорошее совпадение спектров и кинетических кривых затухания для фото- и гамма-фосфоресценции.

Времена жизни метастабильных состояний для РНК и ДНК равны соо
ветственно 2,5 и 2,4 сек. * Таким образом при воздействии гамма-излучен
образуются метастабильные триплетные состояния белка и нуклеинов
кислот, аналогичные метастабильным состояниям, создаваемым в тех
веществах при фотофосфоресценции, хотя механизм возбуждения в эт
случаях существенно различен.

Возникновение метастабильных (бирадикальных) состояний белков
нуклеиновых кислот дает основание рассматривать разнообразные реакц

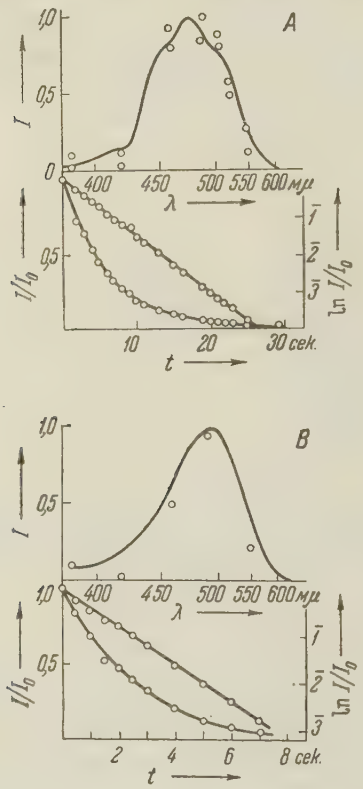


Рис. 2. Спектр и кинетика затухания фото- (кривые) и гаммафосфоресценции (точки). *А* — яичный альбумин, *Б* — РНК, *В* — ДНК

бирадикалов в сложных биологических системах. В частности, вопр
о роли кислорода в механизме лучевого поражения может быть рассмотр
с позиции взаимодействия бирадикалов •М• с молекулярным кислородо
приводящего к образованию химически активных перекисных бирадик
лов •MO_2•.

Не исключена также возможность, что действие некоторых радиозащ
ных веществ заключается в отводе энергии метастабильных состояни
приводящем к уменьшению вероятности образования перекисных бирад
калов.

Поступило
4 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, М.—Л., 1947. [2] F. Vles, Arch. ph
biol., **16**, 137 (1943). [3] P. Debye, I. O. Edwards, Science, **116**, 143 (1952).

* Совпадению величины *T* для РНК и ДНК не следует придавать существенного з
чения, так как времена варьируют в зависимости от способов выделения нуклеиновых
слот, продолжительности хранения и тому подобных факторов.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

БИОФИЗИКА

А. Д. СМИРНОВ

ИЗМЕНЕНИЯ В НЕЙРОНАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 28 IX 1959)

В радиобиологической литературе все еще дискутируется вопрос о том, являются ли элементы нервной системы чувствительными к воздействию ионизирующего облучения. В результате исследований, выполненных в 20—30-х годах ([1-5]), сложилось мнение, что радиочувствительной к проникающему излучению является только нервная ткань молодых животных, морфологические изменения которой и удавалось обнаружить. Однако в этих работах признается, что мозговая ткань взрослых животных также повреждается, хотя патологически измененных нейронов не удавалось обнаружить. В противоположность такому мнению ряд исследователей ([6-8]) считают нервную ткань радиорезистентной, несмотря на постоянно обнаруживаемые функциональные изменения нервной системы в облученных организмах. К настоящему времени накопилось значительное число морфологических работ как зарубежных ([9-16]), так и отечественных исследователей ([17-28]), доказывающих наличие повреждений элементов нервной системы при воздействии на организм ионизирующей радиации. Особого внимания в этом отношении заслуживает исследование А. Л. Шабадаша ([28]) и его сообщение на Конференции, посвященной памяти акад. А. А. Заварзина (1959 г.).

Следует отметить, что данные ряда приведенных работ не всегда могут быть сопоставлены, так как сроки наблюдения, вид животных (большинство исследований выполнено на грызунах) и условия облучения в них сильно различались; необходимость дальнейших наблюдений в этой области радиобиологии поэтому очевидна.

Настоящее исследование посвящено изучению динамики изменений в нейронах некоторых отделов нервной системы у животных на разных стадиях экспериментально вызванной лучевой болезни.

Работа проведена на 15 собаках-самцах, облученных тотально рентгеновыми лучами одномоментно с двух сторон при следующих условиях: 180 кв, 15 ма, мощность дозы 6,3 г/мин, фильтр 0,5 мм Cu + 1 мм Al, кожно-фокусное расстояние 120 см. Слой половинного ослабления 1 мм Cu. Доза облучения, измеренная в воздухе, составляла 500 г, что соответствует примерно $LD_{50/30}$. Животные были забиты в сроки от 2 до 28 суток после облучения. Павшие собаки в указанное число не вошли. В качестве биологического контроля служили 3 здоровые необлученные собаки. Гистологическому исследованию подверглись узлы пограничной симпатической цепочки и грудные сегменты спинного мозга с соответствующими спинальными ганглиями. Материал фиксировался в 96° спирте и 10%-ном нейтральном формалине. Приготавливались целлоидиновые срезы, которые окрашивались тионином по Нисслю, гематоксилин-эозином и по ван-Гизону. В результате облучения у животных развивалась острая лучевая болезнь II и III степени с характерными клинико-анатомическими симптомами. Период разгара лучевой болезни приходился на 10—21 сутки.

В чувствительных нервных клетках спинальных ганглиев грудного отдела спинного мозга в начальном и скрытом периодах лучевой болезни, как и в норме, тигроидное вещество располагается равномерно в виде мелких глыбок по всему телу большинства клеток. В цитоплазме отдельных нейронов имеются небольшие участки, лишенные этой хромофильной субстан-

ции, очертания которой напоминают вакуоли; нередко вокруг таких нейр нов оказываются очень расширенными и перинейронные капсулы (рис. 1 Часто обнаруживаются в теле нейронов вакуоли, то небольшие по величин то очень значительные, причем они встречаются и в элементах окружающ глии. Встречаются изредка пикнотизированные нервные клетки. С начал разгара лучевой болезни и на всем его протяжении участки цитоплазм лишенные вещества Ниссля, встречаются значительно чаще, чем в пред дущем периоде. Удается обнаружить небольшую вакуолизацию нейрон выраженный хроматолиз, в конце разгара — также цитолиз нейрон Нередко тигроидная субстанция оказывается собранной в крупные глыб и расположенной или вокруг ядра, или по периферии нейрона. Обнар живаются единичные или группы интенсивно окрашенных нейронов (р 1 *б*) в результате пикнотических их изменений. Ядра в отдельных нейрон увеличены в размерах, слабо окрашиваются и напоминают прозрачный зырек, в котором расположено интенсивно окрашенное крупное ядрыш (рис. 1 *в*). В мелких и средней величины нейронах обнаруживаются отдел ные случаи гиперхроматоза и набухания ядер (рис. 1 *в*), причем подобно рода изменения чаще встречаются к концу разгара лучевой болезни. П выходе животного из острого периода в отдельных узлах отмечается пр лиферативная реакция глии, особенно в местах гибели нейронов.

В клетках боковых рогов грудных сегментов спинного мозга («симпат ческих ядрах») в скрытом периоде лучевой болезни изменений тигроидно вещества в бо́льшинстве нейронов не отмечается. Оно располагает равномерно в цитоплазме нервных клеток в виде небольших глыбо Встречаются лишь единичные нейроны, лишенные субстанции Ниссля, также немногочисленные гибнущие. В разгар лучевой болезни и особен в период ее разрушения субстанция Ниссля выявляется в виде отдельн очень крупных глыбок, иногда расположенных очень неравномерно в те нейрона; в других нейронах количество хромофильного вещества станови ся очень небольшим (рис. 2), и, наконец, обнаруживаются нейроны, сове шенно лишенные вещества Ниссля, которые напоминают собой «клетк тени». К концу разгара лучевой болезни и при выходе животного из это периода количество гибнущих нейронов становится относительно больши

В двигательных нейронах передних рогов грудных сегментов спинно мозга нарушений в распределении тигроидного вещества ни разу не удало обнаружить ни на одной из изученных нами стадий лучевой болезни. П видимому, эти нейроны оказываются наиболее резистентными к действи ионизирующего излучения.

В нервных клетках пограничного симпатического ствола тигроидное в щество в норме равномерно распылено в виде мельчайшей зернистости всей цитоплазме. В части клеток периферический ободок цитоплазмы соде жит тигроида несколько больше, чем вся остальная часть клетки. По ме увеличения срока после облучения количество тигроидного вещества в п ринуклеарной зоне все более и более уменьшается, а по периферии клетки увеличивается (рис. 3 *а*). Создается картина центрального хроматоли с периферическим гиперхроматозом. Ядра в таких клетках часто сдвину к периферии, увеличены в размерах и очень слабо окрашиваются. В скрыто периоде лучевой болезни обнаруживаются только начальные явления с щения вещества Ниссля по периферии при равномерном его распределен в центральной части клеточных тел. Уже в начале разгара болезни мног нейроны оказываются деформированными, очертания их становятся неро ными, иногда даже угловатыми. Отдельные нейроны оказываются сморще ными. На этой стадии обнаруживаются отчетливые явления периферич ского гиперхроматоза с центральным хроматолизом. Среди нейронов, по вергшихся подобного рода изменениям и почти не содержащим хромофильно вещества, встречаются либо единичные гиперхромные нервные клетки, ли их группы (рис. 3 *б*); цитоплазма этих клеток интенсивно закрашивает тионином. Такие нейроны, по-видимому, в дальнейшем подвергаются некр

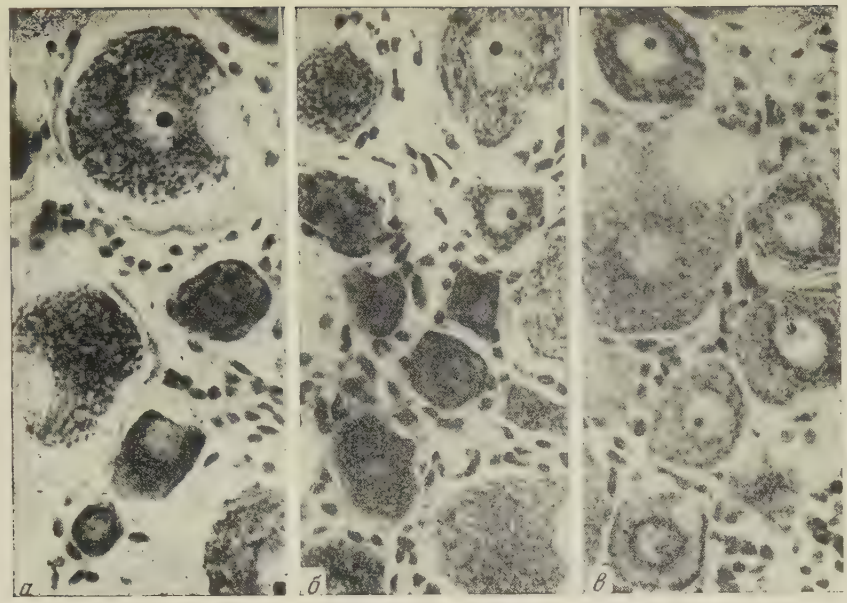


Рис. 1. Нейроны спинальных ганглиев облученных собак. Окраска тионином. *а*—4 сутки; участки нейронов, лишенные вещества Ниссля; расширение перинейронных капсул; *б* — 21 сутки; очаг пикнотически сморщенных клеток; *в* — 27 сутки; неравномерное окрашивание нейронов, набухание ядер. Об. 40, ок. 10 ×

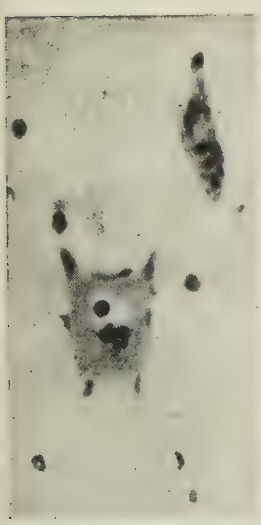


Рис. 2

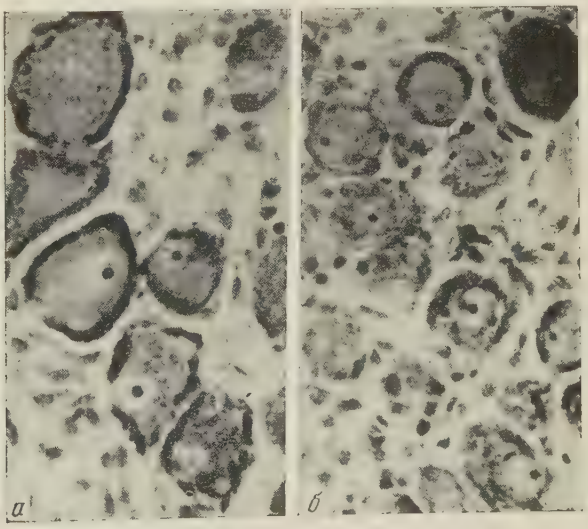


Рис. 3

Рис. 2. Нейроны бокового рога грудного сегмента спинного мозга облученной собаки Окраска тионином. 12 суток. В одном из нейронов резко снижено содержание тигроида (хроматолиз). Об. 60, ок. 10 ×

Рис. 3. Нейроны узлов пограничного симпатического ствола облученных собак. Окраска тионином. *а* — 27 сутки; исчезновение в центре и сгущение по периферии тигроидного вещества; смещение ядер и увеличение их размеров; *б* — 17 суток; гиперхромный нейрон среди клеток, находящихся в состоянии хроматолиза. Об. 40, ок. 10 ×

отическим изменениям и гибнут; среди них обнаруживаются остатки рас-
вшихся тел нервных клеток. К концу разгара лучевой болезни и в период
разрешения также обнаруживаются картины гибели нервных клеток, ино-
а с пролиферативной реакцией глии.

Экспериментальный материал показывает, что в нейронах дуги вегета-
ивного сосудодвигательного рефлекса: спинномозговые чувствительные уз-
ы — боковые рога грудных сегментов спинного мозга — узлы симпати-
еского пограничного ствола,—имеющих интимную связь с регуляцией то-
уса и трофики кровеносных сосудов, при острой лучевой болезни происходят
аметные изменения в распределении и количестве тигроидного вещества
Ниссля, которое, как известно, является показателем функционального
остояния нейрона. В разгар лучевой болезни морфологические изменения
осудистых стенок и изменения тигроидного вещества в нейронах выступают
аиболее отчетливо.

Следует подчеркнуть одно заслуживающее особого внимания явление.
ибнущие нейроны встречаются в два разных периода лучевой болезни:
первые дни после облучения и в конце разгара болезни или же в начале
тадии разрешения. Очевидно, гибель первых обусловлена непосредствен-
ым действием на них проникающей радиации, а гибель вторых — резким
арушением обменных процессов в более поздние периоды лучевой болезни
как в результате продолжающегося непосредственного действия ионизи-
ующего облучения, так и, возможно, вследствие сосудистых расстройств.

Обнаруженные морфологические изменения в нервной системе показы-
ают чувствительность нейронов к воздействию ионизирующего излучения;
они согласуются с фактами, описанными в литературе, и дополняют их.

Повреждения нейронов дуги сосудодвигательного рефлекса при воздей-
твии проникающей радиации следует учитывать как в патогенезе раз-
вивающейся лучевой болезни в целом, так и в проявлении характерного для
нее геморрагического синдрома, связанного с нарушением трофики сосу-
дистой стенки.

Военно-медицинская академия
им. С. М. Кирова

Поступило
24 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Рахманов, Strahlentherapie, **23**, 2, 318 (1926). [2] Б. Н. Могильницкий, ДАН, сер. А, 6, 149 (1929). [3] B. Mogilnitski, L. Podliashuk, Fortschr. Geb. d. Röntgenstrahlen, **40**, 1096 (1929). [4] Б. Н. Могильницкий, Л. Д. Подлящук, Изв. АН СССР Отд. физ.-мат. наук, **9**, 883 (1930). [5] Б. Н. Могильницкий, Л. Д. Подлящук, М. И. Сантоцкий, Сборн. тр. по рентгенол. Центр. гос. инст. рентгенол. и радиол. НКЗ РСФСР, **2**, 147, М.—Л., 1936. [6] R. S. Snider, The Nervous System, В кн. W. Bloom, Histopathology of irradiation from external and internal sources, N.-Y.—Toronto—London, 1948, p. 740. [7] E. F. De Coursey, Radiology, 56 (1951). [8] Л. Гемпельман, Г. Лиско, Д. Гофман, Острый лучевой синдром, ИЛ, 1954. [9] R. Novick, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **61**, 4, 355 (1946). [10] B. Campbell, S. C. Peterson, R. Novick, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 61, 4, 353 (1946). [11] D. S. Russell, C. W. Wilson, K. Tansley, J. Neur. Neurosurg. and Psychiatry, **12**, 3, 187 (1949). [12] B. Campbell, R. Novick, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **72**, 1, 34 (1949). [13] S. Hicks, Ph. Montgomery, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **80**, 1, 15 (1952). [14] A. Arnold, P. Bailey et al., Radiology, **62**, 1, 37 (1954). [15] C. D. Clemente, E. A. Holst, AMA Arch. Neur. and Psychol., **71**, 1, 66 (1954). [16] W. O. Gaster, E. S. Redgate, W. D. Armstrong, Radiation Res., **8**, 1, 92 (1958). [17] Д. Г. Шефер, Рентгеновские лучи и центральная нервная система, Ростов-на-Дону, 1936. [18] А. Г. Белгарян, Н. А. Кяндарян, С. А. Папоян, Тр. 1 Закавк. конфер. по мед. радиол., Тбилиси, 1956, стр. 148. [19] Н. Д. Грачева, Ежегодник Инст. эксп. мед. Акад. мед. наук СССР, Л., 1956, стр. 394. [20] А. Д. Зурабашвили, Б. Р. Нанейшвили, Матер. по патоархитектонике лучевого поражения (Эксп. морф. иссл.), Тбилиси, 1956. [21] В. Н. Мурат, М. И. Гольдштейн, Тез. докл. 2-го съезда онкологов и 3-го съезда рентгенол. и радиол. УССР, Киев, 1956, стр. 141. [22] Н. А. Кяндарян, С. А. Папоян и др., Тез. докл. 2-го съезда онкол. и 3-го съезда рентгенол. и радиол. УССР, Киев, 1956, стр. 166. [23] Т. Н. Олейникова, Врачебное дело, 2, 127 (1956). [24] В. В. Португалов, Тр. Всесоюзн. съезда патологоанатомов, М., 1956, стр. 328. [25] М. И. Сорокина, ДАН, **106**, 1, 51 (1956). [26] Н. А. Краевский, Очерки патологической анатомии лучевой болезни, М., 1957. [27] С. М. Шершевер, Журн. невропат. и психиатр., **57**, 3, 393 (1957). [28] А. Л. Шабадаш, Радиобиология, Изд. АН СССР, 1958, стр. 161.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

БИОХИМ

С. Е. МАНОЙЛОВ, Н. Н. ЧАМИН, Л. Б. ДАШКЕВИЧ, Г. И. ПУСТОШКИН и А. Г. ВОЛОХОНСКИЙ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДЕНИНА

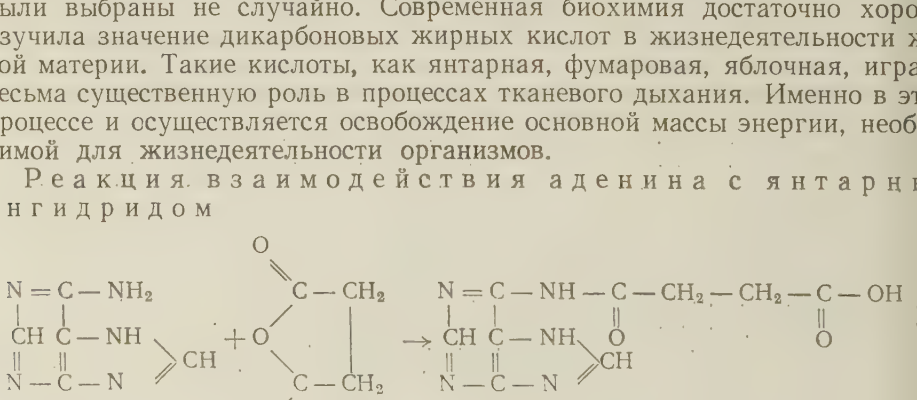
(Представлено академиком А. Н. Терениным 23 XII 1959)

В связи с большой ролью, которую играют нуклеиновые кислоты и производные в жизнедеятельности живых существ, представляет несомненный интерес изучение возможности химического взаимодействия этих соединений с другими органическими веществами, и в первую очередь — с белками.

В 1948 г. С.Е.Манойловым[1] было высказано предположение, что прочные нуклеопротеидные комплексы могут создаваться между аминогруппами, входящими в состав пуриновых и пиримидиновых оснований, и карбоксильными остатками белков. В одной из своих работ ему удалось осуществить ферментативный синтез под давлением, в котором реагентами были аденин и некоторые аминокислоты ([2,3]). Известным продолжением указанных исследований служит настоящая работа, посвященная изучению химических реакций аденина с рядом карбоновых кислот. Для ацилирования аминной группы аденина использовались ангидриды и хлорангидриды соответствующих кислот.

За последние годы в литературе появились сообщения ([4]), в которых описывался синтез ацилированных гуанидинов. Нами помимо аминоацилирования решено было также провести реакцию взаимодействия некоторых дикарбоновых кислот (янтарная и малеиновая) с аденином. Последние были выбраны не случайно. Современная биохимия достаточно хорошо изучила значение дикарбоновых жирных кислот в жизнедеятельности живой материи. Такие кислоты, как янтарная, фумаровая, яблочная, играют весьма существенную роль в процессах тканевого дыхания. Именно в этом процессе и осуществляется освобождение основной массы энергии, необходимой для жизнедеятельности организмов.

Реакция взаимодействия аденина с янтарным ангидридом



2,6 г янтарного ангидрида и 200 мл хлороформа помещались в 3-горлую колбу, снабженную обратным холодильником и соединенную с механической мешалкой с ртутным затвором. Затем туда загружались 1,5 г аденина и при интенсивном перемешивании реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 10 час. После окончания реакции кристаллическая масса отсасывалась и для удаления непрореагировавшего янтарного ангидрида промывалась 100 мл горячего хлороформа и 50 мл эфира. Далее осад

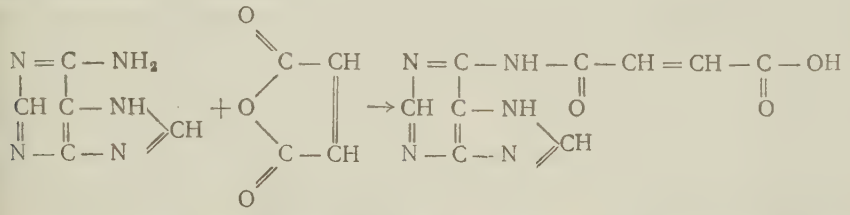
ри 30—40° растворялся в 50 мл воды, раствор отфильтровывался от непро-
агировавшего аденина, и фильтрат упаривался до объема 3—4 мл. После
продолжительного вымораживания на ледяной бане выпадал белый
ристаллический осадок, который отфильтровывался, дважды перекристал-
изовывался, высушивался в термостате при 70°. Т. пл. 218—221° (с разл.).
ещество растворимо в спирте и воде, нерастворимо в хлороформе, ацетоне,
фире. Выход 1,9 г (73,5% от теоретического).

Аминного азота в полученном продукте не оказалось (способ Ван-Слайка модификации Цуверкалова).

Найдено %: N 30,3
$C_9H_9O_3N_5$. Вычислено %: N 29,9

Нагревание полученного амида с 20% КОН приводило к выделению вободного аденина с т. пл. 362° (с разл.). Аналогичному щелочному гидро-изу также подвергались и другие ацилированные аденины, синтез которых писан ниже.

Реакция взаимодействия аденина с малеиновым ангидридом



3 г малеинового ангидрида в 75 мл хлороформа и 2 г аденина обрабатывались по предыдущему способу. Т. пл. 205—207° (с разл.). Продукт малорастворим в холодной воде, лучше — в горячей, растворим в спирте, нерастворим в эфире и хлороформе. Выход 3,0 г (86,0% от теоретического).

Проба на наличие аминного азота дала отрицательный результат.

Найдено %: N 30,6
$C_9H_7O_3N_5$. Вычислено %: N 30,1

Реакция взаимодействия аденина с аланилхлоридом, валилхлоридом и бензоилглицилхлоридом. Хлорангидриды аланина, валина и бензоилглицина были получены известным способом Э. Фишера — действием на аминокислоты пятихлористого фосфора в среде хлористого ацетила.

В колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещается 1,5 г тщательно растертого и высушенного при 110° аланина. Наливается 50 мл свежеперегнанного хлористого ацетила (включается магнитная мешалка) и 2,5 г пятихлористого фосфора. Колба в течение реакции охлаждается льдом. Реакция длится 3—4 часа. По окончании реакции смесь быстро переливается в трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и соединенную с вакуум-насосом. В широкое горло колбы вставлена срезанная шоттовская воронка, своим фильтром касающаяся дна колбы. Жидкие продукты реакции отсасываются, осадок промывается хлористым ацетилом и трижды петролейным эфиром. После этого хлоргидрат аланина растворяется в хлороформе; в колбу добавляется 0,9 г аденина. Реакция протекает при перемешивании (магнитная мешалка) в течение суток при нормальной температуре. Затем осадок отфильтровывается, промывается холодным хлороформом и сушится в термостате до постоянного веса. Продукт несколько раз перекристаллизовывается из горячей воды и снова высушивается. Т. разл. 262—264°. Продукт растворим в спирте, в горячей воде, нерастворим в хлороформе. Выход 1,58 г (42% от теоретического).

Найдено %: N 41,1; $N_{амин}$ 6,5
$C_8H_{10}ON_6$. Вычислено %: N 40,7; $N_{амин}$ 6,8

Аналогичным образом были получены хлорангидриды валина и бензои глицина, а из них с аденином, соответственно: N-6-аденилвалиламид N-6-аденилбензоилглициламид.

Валилирование 200 мг аденина дало выход продукта с т. разл. 309 310° 60 мг (15% от теоретического).

Найдено %: N 31,2; $N_{амин}$ 5,05
$C_{10}H_{14}ON_6$. Вычислено %: N 31,0; $N_{амин}$ 5,01

Бензоилглицилирование 400 мг аденина дало выход продукта с т. ра 320° 130 мг (14% от теоретического).

Найдено %: N 28,2
$C_{14}H_{12}O_2N_6$. Вычислено %: N 28,5

Аминный азот не обнаружен.

Реакция взаимодействия уксусного ангидр да с аденином. Помимо вышеуказанных синтезов взаимодействи уксусного ангидрида с аденином нами был получен N-6-аденилацетилам В 3-горлую колбу, снабженную обратным холодильником, механичес мешалкой с ртутным затвором, загружалось 50 мл хлороформа 1,5 г укс ного ангидрида и 1,0 г аденина. Смесь нагревалась на водяной бане 2—3 са. После охлаждения из смеси отгонялся хлороформ. После стоян в холодильнике в течение ночи из раствора выпали кристаллы, котор отфильтровывались, сушились и перекристаллизовывались из хлорофор Т. пл. 180—182° (с разл.). Вещество растворимо в хлороформе, нераст римо в воде. Выход 1,5 г (93 % от теоретического).

Найдено %: N 40,1
$C_7H_7ON_5$. Вычислено %: N 39,5

Аминный азот не обнаружен.

Выводы. Ацилированием и аминоацилированием аденина синтези ваны N-6-аденилсукцинилмоноамид, N-6-аденилмалеинилмоноамид, N аденилаланиламид, N-6-аденилвалиламид, N-6-аденилбензоилглициламид N-6-аденилацетиламид.

Ленинградский
химико-фармацевтический институт

Поступило
16 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Е. Манойлов, О. Н. Сеткина, Б. А. Орлов, Биохимия, **13**, (1948). [2] С. Е. Манойлов, ДАН, **67**, № 2, 329 (1949). [3] С. Е. Манойл К вопросу о природе нуклеопротеидов нормальных тканей и злокачественных опухол Диссертация, Л., 1951. [4] С. П. Чигирев, З. Шабарова, М. Прокофь ДАН, **109**, 340 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

БИОХИМИЯ

Е. Н. МУХИН

КТИВНОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ФЕРМЕНТОВ И УСТОЙЧИВОСТЬ КАРТОФЕЛЯ К ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ЗАБОЛЕВАНИЯМ В СВЯЗИ С ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком А. И. Опариным 1 X 1959)

При хранении картофеля нередко наблюдается потемнение сердцевины клубней. Природа этого функционального заболевания до настоящего времени окончательно не выяснена. Картофель может подвергаться потемнению как в условиях чрезмерно высокой температуры, порядка 30—40° ([1]), так и при длительном хранении при температуре, близкой к нулю ([2]). По мнению ряда авторов ([3-7]), возникновение болезни связано с недостаточным поступлением к внутренним тканям кислорода и избыточным накоплением угольной кислоты. Действительно, в ряде случаев неправильный температурный режим в сочетании со слабой циркуляцией воздуха в слое картофеля вызывали потемнение мякоти клубней ([8,9]).

Существенное влияние на предрасположенность картофеля к заболеванию оказывают почвенно-климатические условия в период формирования клубней, в частности, высокая температура и недостаток влаги ([10,1]), а также низкая обеспеченность растений калием ([11,12]).

Что касается механизма потемнения внутренних тканей клубня, то здесь единая точка зрения отсутствует. Хотя нет разногласий в том, что изменение окраски клеток происходит за счет образования меланина, в некоторых исследованиях ([11,1]) отмечалось возрастание активности оксидаз (в частности, тирозиназы и каталазы), и на этом основании было высказано предположение ([13]), что в основе почернения сердцевины картофеля лежит декомпенсация между восстановительными и окислительными процессами. В других работах ([14]) отмечается снижение интенсивности окислительных ферментов, например полифенолоксидазы в пораженных тканях клубней по сравнению со здоровыми.

Таблица 1

Действие γ-излучения на устойчивость клубней картофеля к функциональным заболеваниям

Сорт	Число клубней с потемневшей сердцевиной на IV 1956 г. (в %)	
	контроль	опыт
Берлихинген	0	0
Эпрон	11	0
Лорх	14	0
Передовик	30	0
Московский	32	13
Сеянец ИКХ 9729	41	7

В связи с проводимыми исследованиями ([15]) по использованию γ-излучения (Co^{60}) для удлинения срока хранения картофеля мы изучали действие радиации на изменение активности окислительно-восстановительных ферментов и на устойчивость к потемнению мякоти клубней.

Наблюдения, проведенные на больших партиях картофеля, показали, что в некоторые годы клубни ряда сортов могут сильно повреждаться почернением сердцевины. Вместе с тем, на фоне массового поражения клубней функциональным расстройством, картофель, обработанный γ-лучами в дозе 10 000 г *, оказался значительно более стойким к потемнению мякоти (табл. 1).

* В дальнейшем везде имеется в виду доза 10 000 г.

Из данных табл. 1 видно значительное различие между сортами, а так положительное влияние облучения клубней на степень устойчивости к т темнению мякоти.

Для выяснения действия γ-излучения на интенсивность ферментативн процессов в мякоти клубней мы проводили определение полифенолоксида и пероксидазы и измерение дегидразной активности в трубках Ту берга (табл. 2). При этом выясн лось, что под влиянием облучен полифенолоксидаза и пероксида в мякоти клубней не претерпева заметных изменений, в то вре как активность дегидрирующ ферментов значительно возросла

Таблица 2

Влияние облучения на активность ферментов в корке клубней в относительных единицах

Сорт	Полифенолоксидаза		Пероксидаза		Дегидразы общие	
	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт
Лорх	1,96	2,00	3,88	3,95	2,58	4,17
Эпрон	1,82	1,90	3,40	3,61	2,27	4,41

Дальнейшие наблюдения пок зали, что γ-лучи вызывают отче ливое повышение активности су циндегидразы в тканях сердцев ны, тогда как активность алкогол дегидразы проявляется весьма сл бо (табл. 3).

Дать удовлетворительное объяснение увеличению дегидразной акти ности в настоящее время весьма затруднительно, однако можно отметит что в литературе имеются указания ([16–18]) на возможность усиления нек торых ферментативных процессов под влиянием облучения.

В дальнейшем мы предприняли попытку вызвать заболевание экспер ментально. Для этого контрольные и облученные клубни сортов Лорх Эпрон помещали в анаэробные условия при 18°. При этом длительное пр бывание контрольного картофеля в условиях недостатка кислорода и избы ка углекислоты вызвало почернение мякоти клубней. Облученный карт фель в тех же условиях не поражался.

Таблица 3

Изменение активности некоторых дегидраз сердцевины клубней картофеля в результате облучения (в относительных единицах)

Субстрат	Опыт № 1		Опыт № 2		Опыт № 3	
	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт
Без донатора	0,68	0,82	0,76	0,90	0,62	0,87
Сукцинат	0,88	1,21	1,07	1,37	0,94	1,32
Этиловый спирт	0,75	0,95	0,79	0,90	0,70	1,07

Данные измерений активности ферментов в клубнях двух сортов, пре ставленные на рис. 1, позволяют сделать следующие заключения. В усл виях анаэробиоза в клубнях обоих сортов происходила постепенная ина тивация полифенолоксидазы, причем у сорта Эпрон этому предшествова некоторое увеличение ее активности. Пероксидаза стойко сохраняла в сокую интенсивность до конца опыта. Активность дегидрирующих ферме тов по мере увеличения срока пребывания в анаэробных условиях возр стает, однако в клубнях Эпрон уже через 21 день начинается резкое ее сн жение, тогда как у сорта Лорх этого не было отмечено даже после $1^1/_2$ м сяцев.

Можно предположить, что неодинаковый характер биохимических изм нений у картофеля разных сортов в какой-то степени связан с различн картиной проявления заболевания. У контрольных клубней Эпрон т темнение сердцевины наступало уже через 7—10 дней пребывания без д

ступа воздуха, а клубни Лорх темнели только по прошествии 20—30 суток. Кроме того, после разрезания картофеля Эпрон сразу обнаруживалась серно-бурая пораженная ткань сердцевины, тогда как мякоть клубней Лорх темнела лишь через 3—5 час. после разрезания.

Интересно отметить, что в условиях недостатка O_2 и избытка CO_2 в периферийной части клубней резко активируется алкогольдегидраза, которая становится активнее дегидразы янтарной кислоты. В ткани же сердцевины активность сукциндегидразы остается относительно более высокой по сравнению с дегидразой этилового спирта (табл. 4).

Итак, обработка клубней γ-лучами в значительной мере уменьшает поражаемость картофеля почернением сердцевины при хранении в обычных неохлаждаемых хранилищах.

Однако по нашим наблюдениям при длительном хранении (14—16 месяцев) облученного картофеля мякоть у некоторого количества клубней подвергалась диффузному потемнению. Мы провели определение активности окислительно-восстановительных ферментов в облученных клубнях после 15 месяцев хранения с потемневшей мякотью и с нормальной окраской тканей (табл. 5).

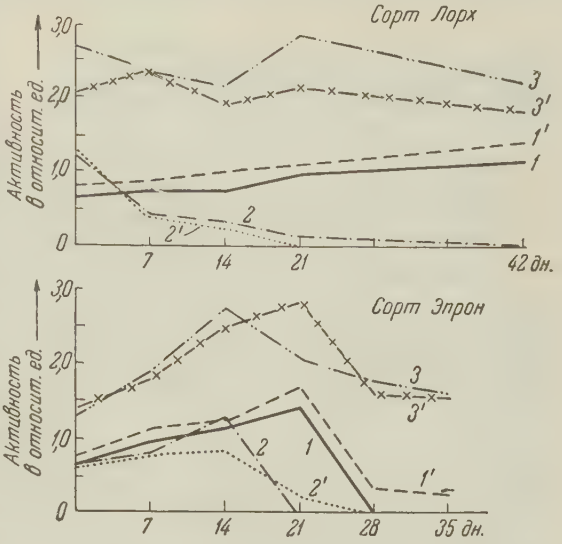


Рис. 1. Изменение активности оксидаз и дегидраз при хранении картофеля в анаэробных условиях. Сердцевина клубней. *1*, *1'* — дегидразы, *2*, *2'* — полифенолоксидаза, *3*, *3'* — пероксидаза. *1*, *2*, *3* — контроль, *1'*, *2'*, *3'* — облученные клубни

Как видно из данных табл. 5, в облученном картофеле, хранившемся 15 месяцев, даже у клубней со здоровыми тканями активность полифенол-

Таблица 4

Изменение активности отдельных дегидраз у клубней картофеля сорта Лорх в анаэробных условиях (в относительных единицах)

Субстрат	Исходное определение		Через 7 дней		Через 14 дней	
	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт
Корка клубней						
Без донатора	1,34	1,88	2,27	2,89	2,67	3,41
Сукцинат	1,67	2,42	3,12	3,75	3,57	4,41
Этиловый спирт	1,41	1,93	3,41	5,00	4,16	5,35
Сердцевина клубней						
Без донатора	0,67	0,86	0,76	0,95	0,84	1,01
Сукцинат	0,96	1,29	1,36	1,74	1,07	1,44
Этиловый спирт	0,74	0,96	1,04	1,60	1,07	1,26

оксидазы оказалась очень низкой или равной нулю; у картофеля с пораженной сердцевиной полифенолоксидаза не обнаружена. Активность пероксидазы в обоих случаях весьма высока. В потемневших тканях дегид-

рирующие ферменты были инактивированы у одного сорта и сохраняли активность у другого.

Таким образом, можно заключить, что облучение картофеля, предрасположенного к физиологическому потемнению сердцевины, значительно уменьшает заболеваемость клубней. Вместе с тем, при очень длительном хранении часть облученного картофеля подвергается потемнению. Как в случае экспериментального получения болезни в анаэробных условиях, так и при длительном хранении облученного картофеля, потемневшие ткани характеризуются высокой пероксидазной активностью и инактивацией полифенолоксидазы. Активность дегидраз сохраняется у разных сортов в неодинаковой степени.

Таблица 5

Активность оксидаз и дегидраз в облученном картофеле после 15 мес. хранения (в относительных единицах)

Сорт	Состояние клубней	Дегидразы	Полифенолоксидаза	Пероксидаза
Берлихинген	Здоровый	0,98	0,54	3,08
	С темной мякотью	0	0	3,63
Эпрон	Здоровый	1,70	0	3,63
	С темной мякотью	1,67	0	5,00

Полученные данные подтверждают справедливость предположения о важной роли в развитии болезни декомпенсации между окислительными и восстановительными процессами. Вместе с тем, очевидно, что декомпенсация не является единственным фактором, ответственным за потемнение мякоти клубней.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
27 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Ф. Купревич, Изв. АН БССР, Отд. естеств. наук, № 3, 65 (1940). [2] L. T. Richardson, W. R. Phyllips, Sci. agr., **29**, 149 (1949). [3] E. Bartholomew, Phytopathology, **3**, 180 (1913). [4] F. Steward, A. Mix, New-York Agr. Exp. Sta. Bull., **436** (1917). [5] F. Kidd, C. West, Dept. Sci. and Indus. Res. Food Invest. spec. rept., **12**, 1 (1923). [6] J. Bennet, E. Bartholomew, Calif. Agr. Sta., Techn. Bull. **14** (1924). [7] W. B. Davis, Bot. Gasette, **81**, 323 (1926). [8] Т. Уайтхед, Т. Макинтош, У. Финдлей, Картофель здоровый и больной, ИЛ (1955). [9] Т. Н. Свириденков, Картофель, № 6, 25 (1957). [10] J. E. Dastur, Agric. and Live-stock in India, **1**, 374 (1931). [11] F. Merkenschlager, Nachrichtenbl. deutsch. Pflanzenschutzdienst, **9**, 20 (1929). [12] A. E. W. Boyd, G. R. White, Plant Pathol., **5**, 107 (1956). [13] С.М.Прокошев, Биохимия картофеля, Изд. АН СССР (1947). [14] B.N. Singh P. B. Mathur, Phytopathology, **27**, 992 (1937). [15] Б. А. Рубин, Л. В. Метлицкий и др., Биохимия плодов и овощей, сборн. 5 (1959). [16] М. Б. Гинцбург Е. М. Пандре, Н. М. Бинус, Биохимия, **22**, 467 (1957). [17] А. Пири, Ионизирующие излучения и клеточный метаболизм, ИЛ, 1958, стр. 58. [18] S. Schwimmer W. J. Weston, R. U. Makower, Arch. Biochem. and Biophys., **75**, 425 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

БИОХИМИЯ

Г. В. ПРОНЯКОВА

ДИНАМИКА ВКЛЮЧЕНИЯ АЦЕТАТА И ГЛИЦИНА В МОЛЕКУЛУ ВИТАМИНА B_{12} В ПРОЦЕССЕ ЕГО БИОСИНТЕЗА

(Представлено академиком А. И. Опариным 10 X 1959)

В предыдущем сообщении ([1]) было показано, что ацетат и глицин, меченные по углероду в первом и втором положениях, включаются в молекулу витамина B_{12} в процессе его образования культурой пропионовокислых бактерий, причем степень использования этих соединений была различной. Однако в указанной работе не затрагивался вопрос о динамике включения метчиков в витамин. Поэтому возникало сомнение, возможно ли сравнивать включение четырех испытанных веществ всего лишь в одной точке в конце ферментации, поскольку максимумы включения метчиков могли приходиться на различные сроки экспозиции. С целью уточнения этого вопроса и была проведена настоящая работа.

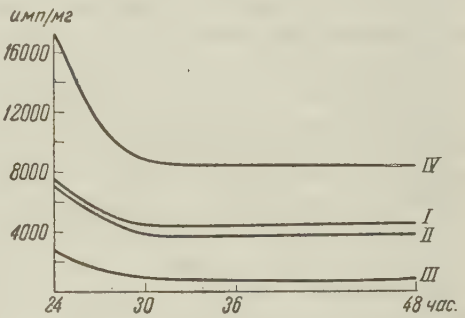


Рис. 1. Ход включения метки в B_{12}. *I*—ацетат 1-C^{14}, *II* — ацетат 2-C^{14}, *III* — глицин 1-C^{14}, *IV* — глицин 2-C^{14}

Состав среды, подготовка посевного материала и само выращивание культуры были теми же, что и ранее. Отличия заключались лишь в том, что на 2 и 3 сутки ферментации производилось дополнительное подкармливание культуры стерильным раствором глюкозы (2 г на 100 мл—2 сутки, 1 г на 100 мл—3 сутки), а 5,6-диметилбензимидазол (15 мг/л) вносился не в исходную среду, а на 3 сутки в виде стерильного водного раствора. Это приводило к существенному (в 2—3 раза) увеличению выхода витамина и его удельной радиоактивности. Общий срок ферментации, как и в первом сообщении, составлял 96 час.

Концентрация изотопов во всех четырех случаях была равна 10 μCu на 100 мл, а молярные концентрации всех испытанных веществ выравнивались добавлением носителей до 0,2 *M*.

Удельная радиоактивность синтезируемого витамина определялась после его выделения и очистки, как это описано в первом сообщении.

Предварительными опытами было установлено, что накопление витамина осуществляется в основном в течение 4, последних, суток ферментации, тогда как 2-суточная культура почти еще не содержит витамина (всего 200—300 γ/л). Исходя их этого, динамику включения метчиков мы изучали на протяжении последних 48 час. выращивания. Стерильные растворы изотопов добавлялись к 2-суточной культуре, и выращивание продолжалось еще в течение 24, 30, 36 и 48 час. с момента внесения метчиков. Снять опыт раньше чем через 24 часа после внесения метки оказалось невозможным ввиду крайне малого содержания витамина на этих сроках развития, что не позволяло провести его очистку.

Определение радиоактивности неочищенного витамина позволило во же судить о постепенном нарастании активности к концу этих первы 24 час. экспозиции. Вместе с тем, внесение метки не на 2, а на 3 сутки выр щивания приводило к существенному (в 2—2,5 раза) понижению радиоа тивности синтезируемого витамина.

Учитывая эти обстоятельства, мы и выбрали вышеупомянутые срок экспозиции опытов.

Полученные данные приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Таблица 1

Динамика накопления витамина B_{12} в миллиграммах на литр (*а*) и его удельная радиоактивность в импульсах на миллиграмм (*б*)

Метчики	Экспоз. 24 часа		Экспоз. 30 час.		Экспоз. 36 час.		Экспоз. 48 час.	
	а	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*
Ацетат 1-C^{14}	1,1	7600	3,7	4500	5,1	4900	5,3	4800
Ацетат 2-C^{14}	1,1	7200	3,9	3800	3,7	4400	5,0	4500
Глицин 1-C^{14}	2,8	2700	4,3	900	5,8	800	7,4	900
Глицин 2-C^{14}	0,7	17200	3,7	8800	4,8	8000	5,4	9000

Из рис. 1 видно, что характер изменения радиоактивности совершен аналогичен для всех четырех метчиков, причем наблюдаемые в наших усл виях максимумы включения во всех случаях приходятся на 24 часа. Таки образом, сравнение степени включения испытанных соединений может бы произведено в любой точке кривой. Вместе с тем, очевидно большое различи в степени включения метчиков в витамин, а именно наиболее интенсивн включается глицин 2-C^{14}; глицин 1-C^{14} включается в 10 раз слабее; оба ац тата включаются практически одинаково и в 2—2,5 раза слабее глицин 2-C^{14}. Эти данные вполне согласуются с полученными ранее ([1]).

При рассмотрении табл. 1 видно, что между накоплением витамина и ег радиоактивностью имеется определенная зависимость. Наибольшей р диоактивностью обладает витамин через 24 часа экспозиции (3-суточна культура), хотя содержание его здесь минимальное. В последующие 6 ча выращивания (30-часовая экспозиция) происходит резкое изменение ка в количестве витамина, так и в его удельной радиоактивности. В то врем как количество B_{12} возрастает за это время в 3—5 раз, радиоактивность ег падает в 2—3 раза. В дальнейшие часы развития (36- и 48-часовая экспоз ция) происходит дальнейшее накопление витамина, радиоактивность же ег при этом практически не меняется, оставаясь на одном уровне.

Причиной резкого спада радиоактивности витамина после 24-часово экспозиции с последующей ее стабилизацией, по нашему мнению, являетс разбавление метки за счет эндогенно образующихся глицина и ацетата, н копление которых достигает значительной величины к этому сроку. В о ношении ацетата, например, известно, что он образуется в больших коли чествах при пропионовокислом брожении.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
5 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. В. Пронякова, ДАН, 123, № 2 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

БИОХИМИЯ

С. М. СТРЕПКОВ

К ВОПРОСУ О СИНТЕЗЕ ФРУКТОЗАНОВ В ВЕГЕТАТИВНЫХ ОРГАНАХ HELIANTHUS TUBEROSUS L.

(Представлено академиком А. И. Опариным 3 I 1960)

Исследование углеводного комплекса вегетативных органов топинамбура [1] показало, что синтез инулина происходит как из фруктозы, так и из глюкозы у основания черешка листа, а затем продолжается по всей длине стебля. Шлюбах и Флерсгейм [2] обнаружили в листьях топинамбура только редуцирующие сахара и сахарозу; фруктозанов они не нашли ни в летних, ни в осенних листьях топинамбура. Дедондэ [3] при помощи хроматографии на бумаге показал, что стебли топинамбура содержат около десяти различных фруктозанов.

Вегетативные органы топинамбура содержат сахарозу; вопрос о содержании мальтозы в листьях этого растения остается спорным. Не найдены в вегетативных органах топинамбура и другие олигосахариды, вероятно потому, что при анализе растительных веществ легкогидролизуемые сахара без дополнительного исследования принимаются за сахарозу. Однако в ряде случаев было показано, что «фракция сахарозы» в листьях различных растений, кроме сахарозы содержит легкогидролизуемые сахара, дающие при гидролизе только глюкозу [4,5].

Изучение углеводного состава листьев топинамбура мы производили раздельно: в паренхиме листа и в черешках вместе с главными жилками. Результаты определения редуцирующих сахаров в листьях топинамбура различного возраста по методу Ханеса [6] приведены в табл. 1 (в процентах на сухое вещество).

Таблица 1

Дата	№№ листьев снизу	Редуцирующие сахара		В том числе фруктозаны		Нередуцирующие сахара			
						«биоза»		«сахароза»	
		паренхима листьев	черешки и жилки	паренхима листьев	черешки и жилки	паренхима листьев	черешки и жилки	паренхима листьев	черешки и жилки
3 X	51	6,29	7,79	4,79	3,91	0,65	1,86	3,61	5,19
3 IX	30	2,01	6,97	1,05	5,56	0,73	0,76	0,81	3,13
3 VIII	16	1,46	2,81	—	1,88	0,98	0,89	—	0,70
3 VII	8	1,86	1,84	—	—	1,09	0,82	—	—
2 VI	4	0,23	0,71	—	—	0,37	0,41	—	—

Данные табл. 1 показывают, что по мере развития растения происходит накопление как общего количества редуцирующих сахаров, так и фруктозы. При этом первоначально в листьях топинамбура обнаружена только глюкоза, фруктоза же обнаружена значительно позже, причем она констатирована раньше в черешках с жилками, а затем в паренхиме листа.

Для проверки последовательности образования моноз в листьях топинамбура мы применили метод инфильтрации [7]. Данные об инфильтрации 0,2 мол. раствора глюкозы в листовую пластинку приведены в табл. 2.

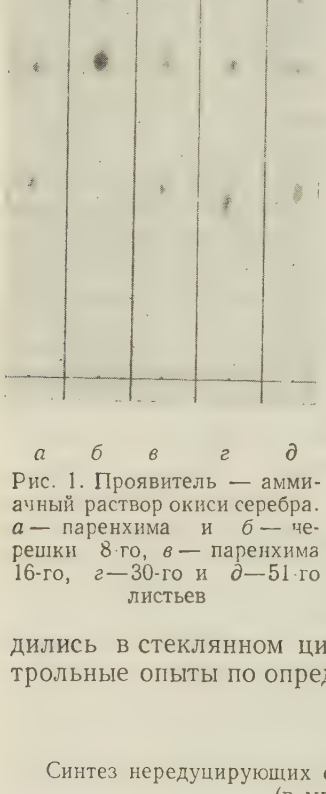
Эти данные показывают, что превращение глюкозы во фруктозу топинамбура проявляется в тот же период, когда она обнаруживается и в природных условиях, причем это превращение повышается с возрастом листьев.

Таблица 2

Прирост фруктозы при инфильтрации раствора глюкозы в листья топинамбу
(в мг на 1 г сухого вещества за 1 час)

№№ листьев снизу	3 VII	3 VIII	3 IX	3 X	№№ листьев снизу	3 VII	3 VIII	3 IX	3 X
51	—	—	—	8,20	16	0,00	0,58	1,16	—
30	—	0,30	0,80	1,88	8	0,00	0,69	—	—

В состав нередуцирующих сахаров в листьях топинамбура (табл. входят сахароза и сахар неизвестной природы—«биоза», который поя ляется раньше сахарозы. Сахароза обнар жена в незначительных количествах, причем черешках с жилками больше, чем в паренхим листа. Фруктозаны не обнаружены и, по-вид мому, листья топинамбура не синтезируют и



а *б* *в* *г* *д*

Рис. 1. Проявитель — аммиачный раствор окиси серебра. *а* — паренхима и *б* — черешки 8-го, *в* — паренхима 16-го, *г*—30-го и *д*—51-го листьев

Для установления природы монозы, из кот рой образуются олигосахариды в листьях топ намбура, мы применили метод инфильтрации р створов глюкозы и инвертного сахара.

Данные табл. 3 показывают, что синтез н редуцирующих сахаров из инвертного сахар протекает более интенсивно, чем из глюкозы причем чем старше лист, тем больше синтези руется сахара из инверта.

Данные анализа сахаров листьев топинамбу ра были проверены методом хромотографии н бумаге. Для получения хроматограмм сахаро мы применили в качестве растворителя смес *n*-бутанола, уксусной кислоты и воды 40 : 10 : 5(В качестве проявителей были применены реа тивы: 1) аммиачный раствор окиси серебра (0,1 $AgNO_3$ и 5*N* NH_4OH 1 : 1); 2) резорциновый пр явитель (1% раствор резорцина и 0,2*N* HCl 1 : 1 и 3) нафтоловый проявитель (15% спиртовы раствор α-нафтола, 0,1*N* спиртовый раство H_2SO_4 1 : 10). Опыты по хроматографии прово дились в стеклянном цилиндре 60 × 10 см при 20° в течение 84 час. Ко трольные опыты по определению, проведенные при помощи 1% модельны

Таблица 3

Синтез нередуцирующих сахаров в паренхиме сентябрьских листьев топинамбура
(в мг на 1 г сухого вещества за 1 час)

№№ листьев снизу	Инфильтрирование сахара	Колич. редуцирующих сахаров	Колич. нередуцир. сахаров	В том числе		Синтезировано сахара	В том числе	
				сахарозы	«биозы»		сахарозы	«биозы»
51	Глюкоза	4,15	3,98	2,18	1,80	1,32	0,42	0,90
	Инвертный сахар	3,12	4,00	2,32	1,68	1,34	0,56	0,78
	Контроль	2,36	2,66	1,76	0,90	—	—	—
30	Глюкоза	7,20	4,12	2,88	1,84	1,24	0,56	0,68
	Инвертный сахар	5,25	4,50	2,64	1,86	1,62	0,92	0,70
	Контроль	4,40	2,88	1,72	1,16	—	—	—
16	Глюкоза	7,55	5,04	3,12	1,92	1,38	0,92	0,46
	Инвертный сахар	6,34	5,46	3,38	2,08	1,80	1,18	0,62
	Контроль	3,12	3,66	2,20	1,46	—	—	—

растворов сахаров, показали следующие значения: фруктозы 0,23, глюкозы 0,17, сахарозы 0,15, трегалозы 0,12 и мальтозы 0,09 (рис. 1, 2). Полученные хроматограммы сахаров показывают, что фруктоза первоначально обнаружена в черешках, затем в жилках и, наконец, в паренхиме листьев; глюкоза обнаружена раньше фруктозы во всех частях листа.

Содержание сахарозы (рис. 2) констатировано вначале в жилках и черешках (нижнее пятно хроматограммы *г*), а затем и в паренхиме листьев (хроматограмма *д*); на хроматограммах *а* и *в* имеются пятна сахаров (вторые снизу), не совпадающие с пятнами мальтозы; эти пятна, по-видимому, и принадлежат «биозе», у которой R_f примерно соответствует R_f трегалозы.

Как показал хроматографический анализ, мальтоза содержится в пластинке молодых листьев топинамбура, в которых сахароза не обнаружена. Это обстоятельство наводит на мысль, не является ли мальтоза в листьях Helianthus tuberosus предшественником сахарозы. Для решения этого вопроса мы инфильтрировали в листья топинамбура раствор мальтозы и для сравнения раствор инвертного сахара. Результаты этих опытов приведены в табл. 4.

а *б* *в* *г* *д*

Рис. 2. Проявители: *а* — *в* — резорцин, *г*, *д* — α-нафтол. *а* — паренхима и *б* — черешки 8-го листа, *в* — паренхима 30-го листа, *г* — паренхима 30-го листа в августе, *д* — паренхима 16-го листа в сентябре

Из табл. 4 видно, что сахароза образуется из мальтозы быстрее, чем из инвертного сахара, и в старших листьях быстрее, чем в молодых. Таким образом, мальтоза, очевидно, является промежуточным веществом при биосинтезе сахарозы из крахмала.

Таблица 4

Синтез сахарозы в листьях топинамбура (в мг/г·час)

№№ листьев, собранных 3 IX	При инфильтр. инвертного сахара	При инфильтр. мальтозы
51	2,06	3,12
30	2,80	4,08
16	3,72	5,30

При изучении динамики накопления углеводов в стебле топинамбура последний был разделен на ярусы по количеству анализируемых листьев таким образом, что средняя часть соответствующего яруса стебля приходилась против анализируемого листа.

Содержание углеводов фруктозанного комплекса в стебле топинамбура представлено в табл. 5.

Данные табл. 5 показывают, что низкомолекулярные, т. е. спирторастворимые, фруктозаны содержатся преимущественно в корне стебля и количество их возрастает от верхних к нижним частям стебля. Более сложные, нерастворимые в 90° спирте фруктозаны содержатся в древесине и сердцевине стебля, где количество их уменьшается от верхних к нижним частям стебля. Сердцевина стебля топинамбура, по-видимому, является местом деполимеризации и гидролиза нерастворимых в спирте фруктозанов, вследствие чего количество свободной фруктозы и спирторастворимых фруктозанов повышается от верхних к нижним частям стебля. Данные этой же таблицы показывают, что в образовании фруктозанов важную роль играет сахароза, предшественником которой в листьях топинамбура, по-видимому, является мальтоза. Таким образом устанавливается генетическая связь между крахмалом и фруктозанами.

Присутствие крахмала в листьях топинамбура было констатировано Колэн (1). Шлюбах и Флёрсгейм (2) в листьях топинамбура не обнаружили крахмала. Исследования В. Н. Любименко (8) показывают, что скорость отложения и растворения крахмала зависят от географической

Таблица 5

Дифференциация фруктозанного комплекса в различных частях стебля (в октябре
(в процентах на сухое вещество)

Углеводы	№№ ярусов снизу				
	1	2	3	4	5
Кора стеблей					
Фруктоза	3,33	3,14	3,10	3,19	3,05
Сахароза	4,28	5,26	5,81	6,84	6,89
Фруктозаны, растворимые в 90° спирте	17,65	12,50	7,57	7,26	7,70
Итого	25,26	20,90	16,48	17,29	17,64
Древесина стебля					
Фруктоза	1,90	2,99	2,80	2,90	2,98
Сахароза	1,66	2,23	3,51	6,01	7,90
Фруктозаны, растворимые в 90° спирте	5,67	10,93	11,98	13,83	19,78
нерастворимые в 90° спирте	4,39	6,50	7,97	10,56	12,22
Итого	13,62	22,65	26,26	33,30	42,98
Сердцевина стебля					
Фруктоза	22,58	21,12	15,96	11,08	6,04
Сахароза	24,63	20,76	18,02	11.32	9,89
Фруктозаны, растворимые в 90° спирте	9,85	12,31	8,18	3,17	1,23
нерастворимые в 90° спирте	2,39	2,45	5,00	9,60	10,30
Итого	59,45	56,64	47,16	35,17	27,46

широты местности произрастания растения. Ласкомб и Карль [9] показали что содержание мальтозы в растении зависит от высоты над уровнем моря

Таблица 6

Содержание крахмала и декстринов в листьях топинамбура по месяцам
(в процентах на сухое вещество)

№№ листьев снизу	Крахмал					Декстрины				
	VI	VII	VIII	IX	X	VI	VII	VIII	IX	X
51	—	—	—	3,85	2,90	—	—	—	0,98	0,60
30	—	—	4,20	2,89	1,32	—	—	1,10	0,84	0,36
16	—	4,58	3,12	1,74	—	—	1,27	0,98	0,50	—
8	4,82	3,80	2,96	—	—	1,54	0,89	—	—	—
4	2,64					0,78	—	—	—	—

Из приведенных в табл. 6 данных наших опытов видно, что содержани как крахмала, так и декстринов уменьшается с возрастом листа.

Ульяновский сельскохозяйственный институт
г. Ульяновск

Поступило
20 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. Colin, C. R., **166**, 224 (1918); **179**, 1186 (1924). [2] H. Schlubach, W. Flörheim, Zs. phys. Chem., **138**, 158 (1931). [3] R. Dedonde, C. Buvry, C. R., **23** 790 (1950). [4] М. А. Дробглав, Тр. Гос. инст. табаководства, **46**, 20 (192 [5] Д. И. Лисицин, Биохимия, **5**, 767 (1937); **6**, 908 (1937). [6] C.S.Hanes, Bioche J., **23**, 99 (1929). [7] А. Л. Курсанов, Биохимия, **6**, 269 (1936). [8] Н. В. Лю менко, Изв. Главн. бот. сада, **25**, 2, 101 (1926). [9] S. Lascombes, J. Carle C. R., **238**, 136 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

БИОХИМИЯ

Академик АН АрмССР М. А. ТЕР-КАРАПЕТЯН и А. М. ОГАНДЖАНЯН

АМИНОКИСЛОТЫ, СОПУТСТВУЮЩИЕ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ, ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ И ЛИГНИННОЙ ФРАКЦИЯМ РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЕЙ

У растительных организмов весьма мало изучены структуральные и функциональные взаимоотношения между гемицеллюлозой, целлюлозой, лигнином и связанными с ними азотистыми соединениями. Вопрос этот имеет исключительно важное значение не только в области морфологии и физиологии растений, но и для разъяснения механизма переваривания растительных кормов сельскохозяйственными животными, а также в деле переработки растительного сырья.

Известно, что гемицеллюлозы, целлюлоза и лигнин, полученные различными препаративными методами, являются неоднородными веществами, содержащими ряд примесей, в том числе азотистые соединения, природа которых еще мало изучена ([1],[2]).

Настоящая работа посвящена некоторому разъяснению вопроса природы азотистых соединений, сопутствующих гемицеллюлозной, целлюлозной и лигнинной фракциям растительных тканей.

Методика. Объектами исследования служили: солома пшеничная озимая, сено луговое из Севанского бассейна АрмССР, шелуха семян хлопчатника и початки кукурузы сорта Краснодарский 1/49.

Исследуемый материал подвергался обработке по схеме Кизеля — Семигановского ([3]) с изучением кинетики гидролиза углеводных фракций ([4],[5]). Сначала проводилась экстракция холодной и горячей водой, при которой извлекались моносахариды, дисахариды, олигосахариды, крахмалистые полисахариды и вместе с ними растворимые в воде аминокислоты и белки. Остаток материала подвергался гидролизу в 2% HCl для получения гидролизата гемицеллюлозной фракции. Затем проводилась обработка остатка материала 80% H_2SO_4 с последующим гидролизом в разведенной кислоте, в результате чего получался гидролизат целлюлозной фракции. Остаток после всех обработок представлял собой технический лигнин. Гидролиз гемицеллюлозной и целлюлозной фракций проводился кинетическим методом, а именно в процессе гидролиза через каждые полчаса определялось содержание редуцирующих веществ до достижения постоянной концентрации последних, что соответствовало полному расщеплению полисахаридов данной фракции.

Определенная часть гидролизата гемицеллюлозной фракции нейтрализовалась выпаркой под вакуумом, а целлюлозной фракции — посредством $Ba(OH)_2$. В гидролизатах и нейтрализатах обеих фракций определялся общий азот. Анализы показали, что при нейтрализации с $Ba(OH)_2$, часть азота теряется с осадком, несмотря на повторное промывание осадка водой. Нейтрализаты обеих фракций и лигнин подвергались гидролизу в 20% HCl в продолжение 20 час. при 120°. Гидролизаты вновь нейтрализовались выпаркой под вакуумом. В пробах до и после гидролиза в 20% HCl исследовалось содержание аминокислот методом одномерной нисходящей хроматографии на бумаге ([6]).

На исходные точки хроматографической бумаги были нанесены рассчитанные объемы проб, содержащие равные количества общего азота в преде-

лах 20—40. Растворителем служила смесь *н*-бутанол — уксусная к
лота — вода (4 : 1 : 5). Растворитель пропускался через бумагу 4 ра
с высушиванием бумаги после каждого раза. Хроматограммы про
лялись 0,2% раствором нингидрина в водонасыщенном бутаноле.

На проявленных хроматограммах измерялась площадь каждого пяти
что дало возможность приблизительно оценить долю каждой аминокисло
в гидролизате.

Таблица 1

Обработка материала	Сено			Шелуха семян хлопчатника			Початки кукуруз		
	а	*б*	*в*	*а*	*б*	*в*	*а*	*б*	*в*
Первоначальный материал	1,52			0,92			1,06		
Холодная и горячая водная экстракция	0,38	25,0	3,2	0,27	2,97	6,9	0,50	47,1	5,
Гидролиз 2% HCl	0,50	32,8	3,7	0,23	25,0	1,5	0,28	26,4	30,
Обработка 80% H_2SO_4 и гидролиз	0,27	17,7	1,3	0,14	15,2	0,4	0,19	17,9	1,
Остаток — технический лигнин	0,44	28,9		0,28	30,1		0,09	8,6	

Примечание. *а* — Содержание общего азота по фракциям в процентах от а
солютно сухого исходного вещества; *б* — отношение общего азота данной фракции
общему азоту первоначального материала в процентах; *в* — отношение общего азо
данной фракции к углеводам той же фракции.

Определение общего азота в гидролизата
гемицеллюлозной, целлюлозной и лигнинно
фракций (см. табл. 1).

Результаты анализов показывают, что при расщеплении отдельны
углеводных фракций растительного материала одновременно извлекаютс
и азотистые соединения. Наибольшее количество последних сопутствуе
углеводам, экстрагируемым водой и гидролизуемым слабой кислотой
При гидролизе целлюлозно-лигнинного комплекса большая часть азотисты
соединений остается связанной с лигнином, за исключением азотисты
соединений початков кукурузы.

Аминокислоты, сопутствующие гемицеллюло
ной фракции. Экспериментальные данные по содержанию аминокис
лот, сопутствующих гемицеллюлозной фракции початков кукурузы до
после гидролиза в 20% HCl, приводятся в табл. 2 и на рис. 1*а* (см. вклейк
к стр. 1147).

Таблица 2

№№ пятен	R_f	Цвета пятен		Идентификация	Площадь пятен,
		до гидролиза	после гидролиза		
1	0,05	—	Фиолетовый	Цистин	90
2	0,09	Светло-фиолетовый	Фиолетовый	Лизин	175
3	0,11	—	Темно-фиолетовый	Гистидин	80
4	0,15	Светло-фиолетовый	Темно-лиловый	Аргинин	200
5	0,21	Фиолетовый	Фиолетовый	Аспарагиновая кислота	210
5′	0,22	Светло-фиолетовый	Лиловый	Серин	80
6	0,24	Лиловый	Фиолетовый	Глицин	350
6′	0,27	Светло-фиолетовый	Фиолетовый	Не идентифицировано	100
8	0,30	Посередине фиолетовый, вокруг желтый	Фиолетовый	Глютаминовая кислота	550
9	0,38	Светло-фиолетовый	Лиловый	Аланин	300
10	0,43	—	Желтый	Пролин	150
11	0,45	—	Лиловый	Тирозин (?)	сле
12	0,62	—	Лиловый	Валин—метионин	сле
13	0,74	—	Синий	Фенилаланин	сле
14	0,80	—	Лиловый	Лейцин	сле

Полученные данные показывают, что в гидролизате гемицеллюлозной фракции початков кукурузы до гидролиза 20% HCl нет свободных аминокислот. На хроматограмме получается большое пятно, состоящее из полосок, дающих с нингидрином цвета от фиолетового до лилового, а в нижней части — желтого. Это, вероятно, пятно полипептида или белкового соединения. После гидролиза в 20% HCl пятно это исчезает и на его месте появляются пятна свободных аминокислот, в том числе значительное количество аспарагиновой кислоты, глицина, глютаминовой кислоты, аланина; меньше аргинина, лейцина, лизина, валина—метионина и следы пролина, фенилаланина.

Таблица 3

№№ пятен	R_f	Цвета пятен	Идентификация	Площадь пятен, мм²			
				початки кукурузы	шелуха семян хлопчатника	солома	сено
4	0,15	Лиловый	Аргинин	175	90	160	90
5	0,21	Лиловый	Аспарагиновая кислота	90	75	75	90
5′	0,22	Фиолетовый	Серин	135	225	160	300
6	0,24	Фиолетовый с лиловым оттенком	Глицин	450	300	360	450
8	0,30	Фиолетовый	Глютаминовая кислота	360	200	80	200
8′	0,32	Фиолетовый	Не идентифицировано	—	—	—	125
9	0,38	Лиловый	Аланин	225	200	110	275
10	0,43	Оранжево-желтый	Пролин	140	75	—	110
12	0,62	Лиловый	Валин—метионин	150	150	100	110
13	0,74	Синий	Фенилаланин	90	60	—	90
14	0,80	Лиловый	Лейцин	150	150	150	150

Аминокислоты, сопутствующие целлюлозной фракции. Экспериментальные данные по содержанию аминокислот, сопутствующих целлюлозной фракции початков кукурузы (молочно-восковой спелости), шелухи семян хлопчатника, соломы и сена до и после гидролиза в 20% HCl приводятся в табл. 3 и на рис. 1*б* (см. вклейку к стр. 1147). Как видно из этих данных, у всех видов растительных тканей в момент полного гидролиза естественной целлюлозы нет свободных аминокислот. При гидролизе в 20% HCl аминокислоты, связанные целлюлозой, освобождаются и на хроматограмме проявляются четкие пятна отдельных аминокислот, в основном аспарагиновая кислота, глицин, глютминовая кислота; в меньшем количестве аргинин, лейцин, лизин и следы пролина, валина, фенилаланина.

Аминокислоты, сопутствующие техническому лигнину. Экспериментальные данные по содержанию аминокислот

Таблица 4

№№ пятен	R_f	Цвета пятен	Идентификация	Площадь пятен, мм²			
				початки кукурузы	шелуха семян хлопчатника	солома	сено
1	0,05	Фиолетовый	Цистин	—	—	210	—
1′	0,07	Фиолетовый	Цистеин	230	100	325	150
2	0,09	Фиолетовый	Лизин	280	410	—	575
3	0,11	Лилово-фиолетовый	Гистидин	150	160	—	следы
4	0,15	Лилово-фиолетовый	Аргинин	285	250	—	300
5	0,21	Фиолетовый	Аспарагиновая кислота	310	340	510	360
5′	0,23	Лиловый	Серин	350	300	следы	150
6	0,24	Лиловый с фиолетовым оттенком	Глицин	440	360	620	340
7	0,27	Желтый	Оксипролин	—	210	—	—
8	0,30	Лилово-фиолетовый	Глютаминовая кислота	825	700	1050	810
9	0,38	Лиловый	Аланин	490	515	575	575
10	0,43	Желтый	Пролин	410	280	300	280
11	0,45	Лиловый	Тирозин	340	210	250	300
12	0,62	Лилово-розовый	Валин—метионин	390	310	330	380
13	0,74	Синий	Фенилаланин	250	190	160	220
14	0,80	Лиловый	Лейцин	320	250	305	350

в лигнине початков кукурузы, шелухи семян хлопчатника, соломы и се приводятся в табл. 4 и на рис. 1*в* (см. вклейку к стр. 1147). Эксперим тальные данные показывают, что в лигнине разных растительных матери лов содержатся 12—14 аминокислот, в основном глютаминовая кисло группа аспарагиновая кислота — глицин — аланин, значительное коли ство лейцина, валина, метионина, лизина, аргинина и мало тирозина, ф нилаланина, пролина и цистина. Замечается расхождение в аминокисло ном составе лигнинов разного происхождения. Например, у соломы н лизина, гистидина, аргинина. Только у шелухи семян хлопчатника имеет оксипролин, а у початков кукурузы больше тирозина и цистеина.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие вывод

1. Аминокислоты, сопутствующие гемицеллюлозной и целлюлозн фракциям, находятся не в свободном состоянии, а в виде белковых соедин ний, которые в условиях кислотного гидролиза полисахаридов отщепляют от последних в виде целых макромолекул.

Белковые молекулы клеточных структур соединены с гемицеллюлоза и целлюлозой связями различной стойкости. Одни из них расщепляют в условиях слабокислотного гидролиза, другие — только после действ концентрированных кислот и дальнейшего гидролиза в слабой кислоте.

По своей природе связи между полисахаридами и сопутствующими белками менее стойки, чем пептидная связь, поскольку в последнем случ для освобождения аминокислот требуется дополнительный гидролиз п более высокой кислотности.

2. В аминокислотном составе белков, сопутствующих гемицеллюлозн и целлюлозной фракциям, преобладают глютаминовая кислота, алани аспарагиновая кислота, группа глицин — серин, аргинин. Имеется мал содержание пролина, группы валин — метионин, фенилаланина. Кро того, в белках гемицеллюлозной фракции обнаружено некоторое количест лизина, гистидина, тирозина и цистина. Остальные природные аминокисло не найдены.

3. В аминокислотном составе белков, сопутствующих лигнину, находя ся следующие аминокислоты: глютаминовая кислота, аланин, груп глицин — серин, аспарагиновая кислота, группа валин — метионин, ле цин, аргинин, лизин, в малом количестве фенилаланин, тирозин, пролин цистин. Оксипролин найден только в лигнине шелухи семян хлопчатник

4. Данные по аминокислотному составу белков, сопутствующих лигн ну, вводят некоторое уточнение в существующие противоречивые мнени относительно природы азотных соединений этой фракции. Обнаружен аминокислот в лигнине всех исследуемых нами объектов показывает, ч наличие белков в лигнинной фракции растений не является препарати ным артефактом, как раньше предполагалось ([7],[8]).

Белковые вещества, постоянно сопутствующие лигнину, соединен с ним связями весьма стойкими не только к действию кислот, но такж как установили Бонди и Мейер ([2]), щелочей, пепсина, панкреатина. Пол ченные нами данные опровергают представления о небелковой приро азотистых соединений, сопутствующих лигнину.

Армянский научно-исследовательский
институт животноводства и ветеринарии
Ереван

Поступило
25 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. И. Никитин, Химия древесины, М., 1951. [2] A. Bondi, H. Mey Biochem. J., **43**, 248 (1948). [3] А. Кизель, Н. Семигановский, Московск. хим.-фармацевт. общ., **18**, 82 (1927). [4] М. А. Тер-Карапетя А. М. Оганджанян, С. Л. Мхитарян, Тр. Инст. животн. МСХ АрмССР, **4**, (1952). [5] А. М. Оганджанян, Диссертация, Ереван, 1958. [6] H. F. Linske Papierchromatographie in der Botanik, Berlin, 1955. [7] L. Kalb, Cellulosechemie, 38 (1923). [8] O. Paloheimo, Biochem. Zs., **165**, 463 (1925).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

АГРОХИМИЯ

М. В. КАТАЛЫМОВ и В. М. ЧУРБАНОВ

ВЛИЯНИЕ ИЗВЕСТКОВАНИЯ ПОЧВЫ И ПРИМЕНЕНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ НА ПОСТУПЛЕНИЕ ЙОДА В РАСТЕНИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 30 XI 1959)

Изучение содержания йода в растениях представляет большой интерес связи с очень важной ролью этого элемента в питании человека и животных. Исследования последних лет показали, что йодная недостаточность распространена шире, чем это ранее считалось, и наблюдается в той или ной степени не только в ряде горных районов, но и в некоторых равнинных местах СССР и зарубежных стран.

Поступление йода в растения зависит от ряда факторов, важнейшим з которых является содержание усвояемого йода в почве. Наиболее бедны одом дерново-подзолистые почвы, особенно песчаные и супесчаные (1). В связи с этим представляет существенный интерес изучение влияния тех ли иных мероприятий, применяемых на дерновоподзолистых почвах, на поступление йода в растения. Как известно, на дерново-подзолистых почвах широко применяется внесение хлорсодержащих минеральных удобрений и известкование почвы. В 1957—1959 гг. были проведены вегетационные опыты и лабораторные исследования с применением радиоактивного изотопа йода — J^{131}. Было проведено два вегетационных опыта с овсом на дерново-подзолистой супесчаной почве Люберецкого опытного поля (Московская обл.).

Сосуды емкостью в 3,5 кг (1-й опыт) и 1,0 кг почвы (2-й опыт). В качестве питательного фона во все сосуды вносились NPK и Mg в количестве 0,25 г (1-й опыт) и 0,10 г (2-й опыт) действующего начала на сосуд. В контрольном (I) варианте опыта формы солей были следующими: NH_4NO_3, $Ca(H_2PO_4)_2$, K_2SO_4 и $MgSO_4$. Во II варианте схемы сульфат калия был заменен на KCl, а в III варианте, кроме того, еще NH_4NO_3 был заменен на NH_4Cl. Во все сосуды при набивке был внесен радиоактивный йод (J^{131}) в форме NaJ: в 1-м опыте по 2 мСи и во 2-м опыте по 150 μСи на сосуд. Посев овса был произведен соответственно 1 VIII 1957 г. и 23 VII 1959 г. В сроки, указанные в табл. 1, растения овса срезались, высушивались и измельчались, и в полученном материале определялась радиоактивность при помощи торцового счетчика.

Полученные результаты представлены в табл. 1.

Результаты опытов показывают, что внесение хлорсодержащих солей вызывает уменьшение поступления йода в растения. Хлориды оказывают отчетливо выраженное антагонистическое действие в отношении йодидов. Таким образом, внесение хлорсодержащих удобрений является одним из факторов, уменьшающих поступление йода в растения и тем самым способствующих усилению йодной недостаточности в районах с пониженным содержанием йода в растениях.

Как было установлено ранее, известкование почвы уменьшает доступность почвенного бора растениям (2). Аналогичное явление можно предположить и для йода. С целью проверки этого нами были проведены аналитические исследования по изучению влияния известкования почвы на поступление йода в растения. Были проанализированы на содержание йода

Таблица 1

Действие хлоридов на поступление йода в растения овса; вегетационный опыт (радиоактивность в импульсах в минуту на 50 мг (в 1-м опыте) и на 100 мг (во 2-м опыте))

Схема опыта	1-й опыт			2-й опыт		
	14 VIII	23 VIII	31 VIII	7 VIII	11 VIII	28 VI
I. NH_4NO_3, $Ca(H_2PO_4)_2$, K_2SO_4+J^{131}	201	128	71	471	406	136
II. NH_4NO_3, $Ca(H_2PO_4)_2$, KCl+J^{131}	179	117	53	349	251	42
III. NH_4Cl, $Ca(H_2PO_4)_2$, KCl+J^{131}	133	75	61	319	286	31

образцы растений овса и клевера красного (в смеси с тимофеевкой) из многолетнего полевого опыта Долгопрудной агрохимической опытной станции (дерново-подзолистый тяжелый суглинок, Московская обл.). Известь в форме молотого известняка в этом опыте была внесена в 1949 г. в двух дозах — по подвижному алюминию (3 т/га) и по гидролитической кислотности (8 т/га). Растения для анализа были взяты в 1953 г. (клевер) и в 1954 г. (овес). Йод определялся объемным йодатным методом ([3]). Полученные данные приведены в табл. 2.

Из приведенных цифр видно, что содержание йода в растениях при известковании почвы уменьшается: для зерна овса с 2,12 до 1,34 мг/кг; для соломы с 1,54 до 0,76 и для клевера с 1,95 до 1,60 мг/кг сухого веса. Общее содержание йода в урожае овса (вынос) также уменьшается с 5,6 до 3,5 г/га. Для клевера наряду с уменьшением содержания йода на единицу сухого вещества имеет место резкое увеличение урожайности от известкования, в результате чего общее содержание йода в урожае даже возрастает.

Таблица 2

Действие извести на поступление йода в растения; полевой опыт

Схема опыта	Овес					Клевер (сено)		
	урожай, ц/га		содерж. J, мг/кг		вынос J, г/га	урожай, ц/га	содерж. J, мг/кг	вынос J, г/га
	зерно	солома	зерно	солома				
NPK (без извести)	14,5	16,1	2,12	1,54	5,6	46,6	1,95	9,1
NPK + $CaCO_3$ (3 т/га)	15,5	16,3	1,82	0,91	4,3	76,7	1,75	13,4
NPH + $CaCO_3$ (8 т/га)	16,4	17,1	1,34	0,76	3,5	92,2	1,60	14,8

На ту же тему было проведено два вегетационных опыта. Один из них был проведен с салатом (сорт Московский парниковый), второй — с овсом (сорт Диппе). Опыт с салатом был проведен на двух почвах: 1) дерново-подзолистом суглинке Долгопрудной опытной станции, не известкованном и известкованном по гидролитической кислотности, равной 7,3 мэкв на 100 г почвы, и 2) дерново-подзолистой супеси Люберецкого опытного поля, не известкованной и известкованной по гидролитической кислотности, равной 3,0 мэкв на 100 г почвы. Растения выращивались в плотных деревянных ящиках длиною в 50 см, шириною в 30 см и высотою в 8 см. В ящики помещалось по 8 кг почвы. В качестве общего фона в каждый ящик вносилось по 0,5 г азота, P_2O_5 и K_2O в форме нитрата аммония, монофосфата кальция и сульфата калия. Растения поливались ежедневно дистиллированной водой из расчета 60 вес. % от полной влагоемкости почвы. Урожай салата был снят в стадии розетки (перед выходом в стебель) и проанализирован на содержание йода. Данные анализа, приведенные в табл. 3, показывают, что известкование значительно снижает содержание йода в растениях салата на обеих

дерново-подзолистых почвах — суглинистой и супесчаной, причем суглинистая почва обеспечивает более высокое поступление йода в растения по сравнению с супесчаной почвой.

Вегетационный опыт с овсом был проведен на супесчаной почве Люберецкого опытного поля. В этом опыте изучалось влияние извести как на доступность почвенного йода, так и на поступление в растения йода, внесенного в почву в виде NaJ. Сосуды металлические, размером 20 × 20 см,

Таблица 3

Действие извести на поступление йода в растения салата; вегетационный опыт

Почва	Урожай, г сухого веса	Содержание йода, мг/кг	Почва	Урожай, г сухого веса	Содержание йода, мг/кг
Дерново-подзолистый суглинок			Дерново-подзолистая супесь		
Не известкованный	18,6	1,92	Не известкованная	25,5	1,05
Известкованный	23,0	1,00	Известкованная	31,7	0,86

емкостью в 6,5 кг почвы. Повторность — 3-кратная. Во все сосуды в качестве фона были внесены: NPK, Mg и B (NH_4NO_3, $Ca(H_2PO_4)_2$, K_2SO_4, $MgSO_4$ и H_3BO_3). Известь вносилась в соответствующих вариантах в форме $CaCO_3$ по удвоенной гидролитической кислотности почвы, равной 3,0 мэкв на 100 г. Йод вносился в количестве 2 мг на 1 кг почвы в форме NaJ. Растения не были доведены до стадии полного созревания и убраны 12 X в стадии молочно-восковой спелости. Анализ растений (надземная масса) показал следующее (табл. 4).

Таблица 4

Действие извести на поступление йода в растения овса; вегетационный опыт на супесчаной почве

Схема опыта	Общий урожай растений, г/сосуд	Содержание йода, мг/кг	Схема опыта	Общий урожай растений, г/сосуд	Содержание йода, мг/кг
NPK MgB (фон)	40,2	0,85	Фон + NaJ	38,8	3,71
Фон + $CaCO_3$	48,6	0,58	Фон + NaJ + $CaCO_3$	48,7	1,91

Как и в вышеописанных опытах, известкование дерново-подзолистой супесчаной почвы вызывает снижение поступления почвенного йода в растения овса. Внесение в почву NaJ сопровождается резким увеличением поступления йода в растения, причем известь и в этом случае сильно снижает содержание йода в растениях. Следовательно, при известковании почвы имеет место уменьшение поступления йода в растения как из самой почвы, так и из внесенного йодного удобрения.

Таким образом, как внесение хлорсодержащих удобрений, так и известкование дерново-подзолистых почв являются факторами, вызывающими уменьшение поступления йода в растения и, следовательно, способствующими усилению йодной недостаточности в районах с низким содержанием йода в почвах и растениях.

Долгопрудная агрохимическая станция
им. Д. Н. Прянишникова

Поступило
23 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. П. Виноградов, Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, Изд. АН СССР, 1957. [2] М. В. Каталымов, Химизация соц. земледелия, № 2 (1935). [3] М. А. Драгомирова, В кн. Методы определения микроэлементов, Изд. АН СССР, 1950.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

БОТАНИКА

Н. А. НАУМОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖИЗНЕСПОСОБНОСТИ УРЕДОСПОР PUCCINIA GLUMARUM ERIKSS. ET HENN. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

(Представлено академиком Н. А. Цициным 24 XII 1959)

Уредоспоры ржавчинного гриба Puccinia glumarum, паразитирующег на пшенице, слабо прорастают вне растения-хозяина. Между тем прора тание—спор важный диагностический признак их жизнеспособности.

Применение тонкой современной оптики, и в частности люминесцентно метода, открывает большие перспективы для познания структуры и фун ций живых организмов ([3],[4]).

В фитопатологии флуоресцентно-микроскопический метод был впервы применен Яблоковой ([7],[8]) для выявления мицелия пыльной головни в зер пшеницы. Других аналогичных работ нам неизвестно.

Сообщаемые материалы представляют попытку диагностики жизнесп собности уредоспор Puccinia glumarum посредством облучения ультрафи летовым светом. Методическим руководством служили в основном соотве ствующие исследования по микробиологии ([5],[6]) и др.).

Опыты были проведены в период 1954—1956 гг. Листья всходов восприим чивого сорта пшеницы инокулировались уредоспорами. По мере проявлени уредопустул ржавчины на инокулированных листьях с последних отряхи вались свежие споры. Они хранились в сухом виде в темноте в лаборато ных условиях при температуре воздуха в пределах 10—20°. Отдельные пр бы уредоспор просматривались в капле воды через разные промежутк времени в обычном и в люминесцентном микроскопах. Последний был смо тирован из биологического микроскопа (Н. А. Наумова и В. А. Тополо ский, 1954 г.). В качестве источника ультрафиолетового света применен ртутно-кварцевая лампа сверхвысокого давления СВДШ-250. В наблюдения по срокам хранения уредоспор использовались следующие светофильтр УФС-1 с длиной волны, равной 365 мμ, толщиной 3 мм и желтый фильт ЖС-3, толщиной 2 мм. Цвет флуоресценции определялся по шкале цвето составленной Бондарцевым ([1]). Степень яркости свечения обозначала условными знаками: (+++) сильное, (++) среднее, (+) слабое.

В каждом препарате просматривалось одинаковое число спор (100

Об изменениях флуоресценции спор дает представление табл. 1.

Свежие уредоспоры в обычном микроскопе имели золотисто-желты цвет, а в ультрафиолетовом свете они флуоресцировали грязно-зелены цветом, причем оболочка спор флуоресцировала желтым цветом. Чер 20 дней хранения споры сохраняли нормальный цвет, однако в ультрафи летовом свете можно было выделить несколько групп, различающихся ме ду собой по цвету или тону флуоресценции. Эта дифференциация, возможн была вызвана неоднородностью биохимического состава уредоспор. Обы но в одной пустуле в верхнем ряду находятся более зрелые споры, под ним менее зрелые, а у основания пустулы только что формирующиеся.

В результате 71-дневного хранения уредоспоры утратили нормальны цвет, выцвели или совсем обесцветились (10%). Бесцветные уредоспор

Таблица 1

Изменение флуоресценции уредоспор в связи с продолжительностью хранения

Дата сбора	Дата просмотра	Продолжительность хранения	В ультрафиолетовом свете: флуоресценция	В ультрафиолетовом свете: число спор, %	Контроль: флуоресценция	Контроль: число спор, %
0VII 56 г.	31 VII	1 день	Споры грязно-зеленые (E_1) (++). Оболочка желтая ($П_5$) (+++)	100	Споры золотисто-желтые (M_7)	100
28 I 56 г.	18 VII	20 дней	Споры бледно-медовые ($П_3$) (+). Оболочка голубая ($Л_6$) (+++)	60	Споры золотисто-желтые (M_7)	100
			Споры золотисто-желтые (M_7) (++). Оболочка голубая ($Л_6$) (+++)	30		
			Споры серно-желтые ($И_1$) (++). Оболочка голубая ($Л_6$) (++)	6		
			Споры булано-желтые ($К_1$) (++). Оболочка голубая ($Л_6$) (++)	4		
				100		
30XII 955 г.	20 II 1956 г.	51 день	Споры песочные ($Л_7$) (+). Оболочка голубая ($Л_6$) (++)	68	Споры золотисто-желтые (M_7)	100
			Споры золотисто-желтые (M_7) (+). Оболочка голубая ($Л_6$) (+++)	8		
			Споры голубовато-пепельные ($Н+Л_6$) (++). Оболочка голубая ($Л_6$) (+++)	24		
				100		
0XII 955 г.	20 II 1956 г.	71 день	Споры булано-желтые (К) (++). Оболочка голубая ($Л_6$) (+++)	90	Споры бледно-ржавые	90
			Споры голубовато-зеленые ($И_5+Л_6$) (+++)	10	Споры бесцветные	10
				100		100
28X 955 г.	20 VII 1956 г.	83 дня	Споры бледно-медовые ( ) (+++). Оболочка голубая ($Л_5$) (22)	60	Споры бледно-ржавые ($Ж_2$)	60
			Споры бледно-песочные ($К_3$) (+). Оболочка голубая ($Л_6$) (+)	30	Споры белесоватые ($Д_1$)	40
			Споры лимонно-желтые ($Л_3$) (+++)	10		
				100		100
9XI 955 г.	20 II 1956 г.	102 дня	Споры голубовато-пепельные ($Н_7+Л_6$) (+)	50	Споры белесоватые ($Д_1$)	50
			Споры булано-желтые ($К_1$) (++)	30	Споры бледно-ржавые ($Ж_2$)	30
			Споры голубые ($Л_6$) (+++)	12	Споры бесцветные	20
			Споры лимонно-желтые ($Л_3$) (+++)	8		
				100		100
22X 955 г.	20 II 1956 г.	120 дней	Споры голубовато-пепельные ($Л_6+Н_7$) (+)	75	Споры белесоватые	75
			Споры булано-желтые ($К_1$) (++)	20	Споры кремовые ($Б_6$)	25
			Споры ярко-голубые ($Л_6$) (+++)	5		
				100		100
5VI и 2VII 955 г.	20 II 1956 г.	232 дня и 300 дней	Споры голубовато-зеленые ($И_5+Л_6$) (+++)	96	Споры белесоватые ($Д_1$)	96
			Споры серно-желтые ($И_1$) (+++)	4	Споры кремовые ($Б_6$)	4
				100		100
9XII 954 г.	20 II 1956 г.	437 дней	Споры голубовато-зеленые ($И_5+Л_6$) (+++)	100	Споры бесцветные	100
4XI 954 г.	20 II 1956 г.	472 дня	Споры голубовато-зеленые ($И_5+Л_6$) (+++)	100	Споры бесцветные	100

флуоресцировали голубовато-зеленым цветом. С удлинением сроков хранения (83; 103; 120 дней) увеличилось число обесцвеченных спор. Через 300 дней хранения в обычном свете наблюдалось 96% спор с белесоватой окраской, флуоресцировавших голубовато-зеленым цветом. Через 437—472 дня все споры обесцветились и имели голубовато-зеленую флуоресценцию.

Для уточнения цвета флуоресценции живых и мертвых уредоспор споры подвергались воздействию неблагоприятных факторов — высоких температур. Для этого опыта свежие уредоспоры были отряхнуты 3—6 X с инокулированных листьев растений пшеницы, выращиваемых в оранжерее. Споры на предметных стеклах закладывались в термостаты при 55 и 70° на 1; 2; 4 и 6 час. После сухого прогревания они просматривались в обычном и люминесцентном микроскопах. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица

Флуоресценция уредоспор Puccinia glumarum после прогревания

Температура, экспозиция	В обычном свете		В ультрафиолетовом свете	
	флуоресценция	число спор, %	флуоресценция	чис спор
55°; 1 ч., 2 ч., 4 ч., 16 ч.	Споры золотисто-желтые (М). Оболочка бесцветная	50	Споры грязно-зеленые ($Е_1$) (+). Оболочка лимонно-желтая ($Л_3$) (+++)	5
	Споры мелкие, золотисто-желтые ($М_7$)	50	Споры буланого цвета ($К_1$) (+). Оболочка желтая ($П_5$). Свечение частичное	5
		100		10
70°; 1 ч., 2 ч.	Споры золотисто-желтые($М_7$). Оболочка бесцветная	70	Споры грязно-зеленые ($Е_1$) (+). Оболочка лимонно-желтая ($Л_3$) (+++)	7
	Споры мелкие, бесцветные или слегка желтые. Оболочка бесцветная	30	Споры песочно-розовые (бледно-терракотовые) ($Ж_4$) (+). Оболочка лимонно-желтая ($Л_3$) (+++) Споры голубовато-зеленые ($И_5$)	3
		100		10
4 ч., 6 ч.	Споры золотисто-желтые ($М_7$)	25	Споры бледно-терракотовые ($Ж_4$). Оболочка желтоватая ($И_2$)	2
	Споры бесцветные	75	Споры бледно-песочные ($К_3$) (++), белесоватые ($Д_1$) (++), желтовато-зеленые ($Б_3$) (+++)	7
		100		10
16 ч.	Споры золотисто-желтые ($М_7$)	1	Споры бледно-терракотовые ($Ж_4$) (+). Оболочка желтовато-зеленая ($П_5$) (+)	
	Споры бесцветные	99	Споры голубовато-зеленые ($И_5$) (+++)	9
		100		10
Контроль	Споры золотисто-желтые ($М_7$). Оболочка бесцветная	100	Споры грязновато-зеленые ($Е_1$) с примесью терракотового тона ($О_2$) (+). Оболочка желтая ($П_5$) (+++)	10

При 55 и 70° через 1—2 часа наблюдалась коагуляция содержимого спо состоящего из округлых включений различной величины. Флуоресценц спор грязно-зеленая, с увеличением экспозиции приближающаяся к гол бовато-зеленому, что характерно для незрелых и бесцветных уредоспо

Падение жизнеспособности уредоспор доказывали опыты с искусстве ным заражением всходов пшеницы. Свежие зрелые споры вызывали 80 100% зараженность листьев, а после 20 дней хранения могли зарази 10—20% растений. При дальнейшем увеличении сроков хранения и пос прогревания споры не вызывали инфекции растений

В процессе испытания различных люминесцентных установок мы уб дились, что цвет флуоресценции уредоспор не является постоянным, а м няется в зависимости от взятого источника ультрафиолетового света и применяемых светофильтров.

Отметим еще одно интересное наблюдение. В обычном свете молодые мелкие уредоспоры имеют золотисто-желтый цвет, одинаковый с цвет крупных зрелых спор. Но в ультрафиолетовом свете молодые мелкие спор резко отличаются цветом флуоресценции, который становится буланы Вероятно, это явление вызывается особенностями биологических проце сов, имеющих место в формирующихся и в сформировавшихся уредоспора

Отмеченный факт заставляет обратить внимание на необходимос использования люминесцентного метода при изучении тонких физиоло ческих, цитологических и биохимических процессов, происходящих в сп рах грибов и в растительной клетке.

Ввиду слабой флуоресценции уредоспор свежие споры окрашивали еще флуоресцирующими красителями — флуорохромами. Просмотр вел в люминесцентном микроскопе с синим фильтром BG-12 (с длиной волн в 400 мμ, толщиной 4 мм) и желтым фильтром (ЖС-18, толщиной 2 м

Лучшие результаты были получены при разведении флуорохром 1 : 1000 и 25-минутной экспозиции. (В практике люминесцентного анали бактерий рекомендуются, напротив, более слабые концентрации раствор (1 : 10 000; 1 : 100 000).)

Таблица 3

Люминесценция уредоспор Puccinia glumarum

Флуорохром	В обычном свете	В ультрафиолетовом свете
Акридин-оранж	Споры золотисто-желтые ($М_7$) Споры буровато-красные ($В_1$)	Споры зрелые и незрелые рыжеватые ($Ж_2$) Оболочка киноварно-краснай у спор ($П_7$) и бесцветная у незрелых (+++)
	Споры бесцветные Споры проросшие с ростком золотисто-желтые ($М_7$)	Споры золотисто-желтые ($М_7$) (+++) Споры проросшие золотисто-желтые—красноватые ($М_7$+$Ж_2$)(+++)
Корифосфин	Споры золотисто-желтые — красноватые ($М_7$—$Ж_2$)	Споры рыжеватые ($Ж_2$) (+++). Оболочка зеленовато-желтая ($Е_7$) (+++) Споры незрелые каштановые с красноватым оттенком ($К_4$) (+) Споры поросшие каштановые ($К_4$) (+). Содержимое ростка огненно-красно-ржавое ($Ж_1$) (+++)
Флуоресцеин	Споры золотисто-желтые ($М_7$) зеленоватого оттенка Споры незрелые слегка зеленоватые	Споры буланого цвета ($К_1$) (+++). Оболочка зеленовато-желтая ($Л_3$) (+++) Споры незрелые зеленовато-желтые ($И_2$) (+++)
Трипофлавин	Споры золотисто-желтые ($М_7$)	Споры ржавые ($Ж_1$) (+++). Оболочка желтая ($П_5$) (+++) Ростовые поры желтовато-оранжевые ($Д_2$) (+++)
Контроль	Споры незрелые лимонно-желтые ($Л_3$) и зеленоватые ($Е_6$) Споры золотисто-желтые. Оболочка бесцветная Споры незрелые, бесцветные	Споры незрелые рыжеватые ($Ж_2$) (+++) Споры грязно-зеленые ($Е_1$) (++). Оболочка желтая ($П_5$) (+++) Споры голубовато-зеленые ($И_5$) (+++)

В табл. 3 дано описание более эффективных флуорохромов — в смысле контрастности и яркости вызываемой ими вторичной флуоресценции, т. е. люминесценции спор.

Акридин-оранж окрашивает только незрелые и бесцветные споры. В сине-фиолетовом свете содержимое споры сильно люминесцирует рыжеватым цветом, а оболочка киноварно-красным. Бесцветные и проросшие споры сильно люминесцируют золотисто-желтым — красноватым цветом.

Корифосфин в обычном свете придает спорам красноватый оттенок. В сине-фиолетовом свете содержимое зрелых спор люминесцирует одинаково с акридин-оранжем, а недозрелые или проросшие споры люминесцируют каштановым цветом. Весьма характерна яркая люминесценция ростковой гифы огненно-красно-ржавым цветом.

Флуоресцеин в обычном свете слегка окрашивает бесцветные споры в зеленоватый тон. В сине-фиолетовом свете окрашенные споры люминесцируют буланым цветом, а оболочка их зеленовато-желтым; незрелые бесцветные споры вместе с оболочкой зеленовато-желтым цветом.

Трипофлавин в обычном свете окрашивает только незрелые и бесцветные споры в лимонно-желтый и зеленоватый цвета. В сине-фиолетовом свете содержимое спор люминесцирует ярким ржавым цветом, сходным по окраске с корифосфином, а оболочка люминесцирует желтым цветом. Ростовые поры уредоспор отличаются яркой желтовато-оранжевой люминесценцией. Незрелые споры люминесцируют рыжеватым цветом.

Люминесцентный метод использован и для диагностики жизнеспособности спор килы. При окрашивании акридин-оранжем живые споры люминесцируют зеленым, а мертвые — красным цветом (2).

Поступило
22 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. С. Бондарцев, Шкала цветов, Пособие для биологов при научных и научно-прикладных исследованиях, Изд. АН СССР, 1954. [2] H. H. Budzier, Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienst, Jahr. **10**, H. 2 (1956). [3] М. А. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ, 1948. [4] М. А. Константинова-Шлезингер, Реф. сборн. по люминесцентному анализу, Изд. АН СССР, в. 2 (1954). [5] М. Н. Мейсель, Микробиология, **16**, 6 (1947). [6] М. Н. Мейсель, Вестн. АН СССР, № 9 (1951). [7] В. А. Яблокова, ДАН, **23**, 392 (1939). [8] В. А. Яблокова, Изв. Акад. пед. наук РСФСР, в. 29 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИ

А. А. ВОЙТКЕВИЧ

ГЕТЕРОХРОНИЯ ПРИ СВЕРХКОМПЛЕКТНОМ ФОРМООБРАЗОВАНИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 28 XII 1959)

Синхронность в закладке и образовании парных органов у позвоночн особенно четко проявляется при развитии конечностей. Синхронизирован формирование парных конечностей сочетается с сохранением зеркальн симметрии их по отношению друг к другу на всех стадиях развития. П сверхкомплектном образовании конечностей, наблюдавшемся нами массовом материале природных аномалий ([1],[2],[9]), отмечено сохранение си метричной ориентации дополнительной конечности по отношению к осно ной задней конечности той же стороны тела. Мы установили, что в услови умножения эмбриональных закладок, проявлявшегося часто в точн дуплицировании зародышевого материала, дальнейшее развитие конеч стей протекает не однотипно. Явление гетерохронии в формировании свер комплектных конечностей и составили предмет настоящей статьи.

Наши заключения основываются на материале 340 аномальных экземпл ров личинок и молодых сеголеток озерной лягушки, собранных за ряд пр дыдущих лет, и 98 экземпляров, полученных из таких же природных во емов в последние два года. Нет необходимости вновь останавливаться на ра нообразии вариаций при сверхкомплектном формообразовании. Сосред точим внимание на тех случаях четкого удвоения зародышевого материал когда дупликант по своим морфологическим признакам представлял зе кальное повторение основной правой конечности.

При таких формах дупликации мы отметили два основных типа отнош ний между основной и дополнительной правыми конечностями: 1) обе к нечности объединены друг с другом и путем сращения вентральными п верхностями на протяжении бедра, голени и частично лапки; 2) сращен неполное, ограничено областью бедра и, частично, голени. При первом т пе сращения дополнительная конечность по размерам своих основных отд лов и дифференцировке не отличалась от основной конечности, что следу поставить в связь с достаточной трофикой тканей в условиях тесного анат мического объединения дупликантов. При втором типе сращения допо нительная конечность в той или иной мере отставала в развитии от основн правой конечности. На материале 74 экземпляров, обладавших таким типо объединения дупликантов, мы выявили наличие прямой связи между ст пенью трофического контакта и ростом, дифференцировкой и развити дополнительных конечностей.

При изучении такой зависимости наше внимание привлекли особо случаи, когда у аномальных экземпляров на правой стороне имелась одна, а две и три дополнительных конечностей. Во всех этих случаях при условии, что сращение было неполным, к началу функционирован выявлялась довольно четкая градация в размерах дополнительных коне ностей по отношению к основной. В качестве демонстрации такого соотн шения мы приводим на рис. 1 фотографию одного экземпляра из груп подобных аномалий. Нетрудно видеть, что этот экземпляр имеет три д полнительные конечности на правой стороне. Основная же правая коне

ность практически не отличается по морфологическим признакам от левой задней конечности.

В расположении, размерах и дифференцировке трех дополнительных конечностей выявляется характерная ступенчатость, причем конечность, расположенная ближе к основной, развита лучше других. Эта конечность в области бедра и голени покрыта гиперпигментированной кожей, что позволяет легко выделить границы ее сращения как с основной, так и с другой дополнительной конечностью. Вторая дополнительная конечность нигде не контактирует непосредственно с тканями основной, будучи сращена с первой дополнительной конечностью в области бедра и частично голени. Основная и первая дополнительная конечности ориентированы симметрично по отношению друг к другу и частично сращены путем взаимного наложения вентральными поверхностями. При контакте же между первой и второй дополнительными конечностями отмечается сращение дорсальными поверхностями. Доказательство мы видим в расположении этих конечностей по отношению друг к другу, распределении пигмента, ряде анатомических признаков и в микроскопическом строении, особенности которого будут показаны ниже. Кожа лапки второй дополнительной конечности депигментирована, что всегда мы отмечали у тех из наших дупликантов, которые обнаруживали признаки редукции. Действительно, вся лапка этой конечности, и особенно фаланги пальцев, укорочены, хотя число пальцев остается нормальным. Третья дополнительная конечность сильно отстала в росте. Она сращена со второй дополнительной конечностью путем взаимного наложения вентральными поверхностями. Бедро этой миниатюрной конечности пигментировано на своей свободной дорсальной поверхности. Депигментированная лапка укорочена; она содержит небольшие зачатки только трех пальцев.

Рис. 1. Фотография молодой лягушки — обладательницы четырех правых конечностей, из которых основная тождественна по морфологическим признакам свободной левой конечности; степень дифференцировки каждой из трех правых дополнительных конечностей находится в прямой связи с их топографической близостью по отношению к основной конечности

Гистологическое изучение области сращения четырех конечностей и источников иннервации пополнило наши сведения об особенностях гетерохронного развития сверхкомплектных конечностей (рис. 2). Кость бедра основной правой конечности имеет гистологические признаки, не отличающие ее от бедренной кости левой конечности. Мышцы дорсальной области бедра имеют нормальные размеры и обычное гистологическое строение. В микроструктуре скелетов первой дополнительной конечности обнаруживаются признаки чрезмерной активности остеогенной ткани. Кость бедра на поперечном сечении занимает площадь в 3 раза большую, чем ее партнер в основной конечности. На поверхности костной манжетки имеется много дополнительных участков разрастания остеогенной ткани, особенно в сторону второй дополнительной конечности (рис. 2 верх, *б*). Скелет двух последних дополнительных конечностей представлен хрящевыми болванками с небольшой зоной перихондрального окостенения; на поперечном сечении такие структуры имеют не круглую, а бобовидную форму.

Скелет голени у всех конечностей не обнаруживает значительных уклонений от нормы. Площадь поперечного сечения голени у трех сверхкомплектных конечностей уменьшается в соответствии с их общими размерами. Следует заметить, что и в области голени выявилась повышенная активность

остеогенной ткани, в результате чего поперечное сечение кости первого дупликанта даже превышает аналогичный показатель для основной конечности (рис. 2, средний ряд, *а, б, в*). Нормальная мускулатура сохраняется только у основной конечности за исключением вентральной области бедра, сильно измененной под влиянием тканей дополнительной конечности. Во всех дополнительных конечностях мускулатура сильно редуцирована. В области бедра первой сверхкомплектной конечности мы не видим тех массивных групп мышц, которые так типичны для этого отдела в норме (см. рис. 2, нижний ряд, *а, б*). Соединительная ткань разросшегося эндо- и перимизия выполняет пространство между периостом бедра и кориумом кожи. В этом пространстве встречаются отдельные мышечные волокна, ориентированные в различных направлениях.

В области бедра сильно пигментированная кожа первой дополнительной конечности не содержит альвеолярных желез, в отличие от таких же участков кожи нормальной конечности (рис. 2). Более того, здесь несколько истонченный эпидермис образует многочисленные выросты, которые в совокупности с сосочками подлежащей соединительной ткани образуют своеобразные короткие ворсинки. В таких структурах обнаруживается опять же повышенная активность элементов мезенхимного происхождения, приводящая к массовому возникновению соединительнотканных сосочков, препятствующих морфогенезу производных эпидермиса.

Уместно далее привести некоторые данные, имеющие отношение к иннервации сложных конечностей. Ранее мы показали, что сверхкомплектные задние ноги не обнаруживают физиологических и морфологических признаков эфферентной иннервации, в то время как центростремительная передача нервных импульсов имеет место ([2]). Дуплицирование сопровождается гипертрофией правых спинальных ганглиев на уровне IX, X, XI спинномозговых нервов ([4]). При этом не наблюдается соответствующей асимметрии в размерах ядер моторных нейронов в передних рогах спинного мозга. Мы отметили, что некоторые моторные нейроны на правой стороне крупнее и интенсивнее импрегнируются серебром, чем одноименные нейроны другой стороны.

Из аномальных экземпляров, составивших материал данного сообщения, обладавших двумя и тремя сверхкомплектными конечностями, и в частности у животного, представленного на рис. 1, мы обнаружили в передних рогах правой стороны не только укрупнение моторных нейронов, но и среди них отдельные гигантские двуядреные нервные клетки (рис. 2, низ, направо). Очевидно, что правая задняя конечность у такого животного, неся на себе еще три сверхкомплектные конечности, испытывала более значительную функциональную нагрузку в сравнении с одиночной левой конечностью. Этим следует объяснить необычное увеличение отдельных моторных нейронов и образование двуядерных клеток.

Гетерохронию в развитии сверхкомплектных конечностей у лягушки есть основание поставить в связь с особенностями их иннервации. В этом нас убеждают также данные Б. С. Матвеева ([6]) об асинхронности в развитии эпидермальных производных, в связи с локальными особенностями в иннервации. Экспериментальная асимметрия в развитии парных органов, как известно, может быть вызвана денервацией одного из них.

Рис. 2. Верхний ряд (80 ×) — поперечный разрез области верхней трети бедра комбинированной конечности: *а* — бедренная кость основной конечности, *б* — участок бедренной кости первого дупликанта, с участками выселения остеогенной ткани на необычно большие расстояния, *в* — аналогичный участок бедра другой сверхкомплектной конечности. Второй, средний ряд (100 ×) — поперечный разрез верхней трети голени: *а* — основная конечность, *б* — несколько увеличенная кость первого дупликанта, *в* — кость второй сверхкомплектной конечности. Внизу налево (120 ×): *а* — кожа области бедра основной конечности, лежащая на перимизии мышцы, *б* — ворсинкоподобные выросты кожи в области первого дубликанта. Внизу направо (720 ×)— область моторных нейронов в переднем роге; среди крупных нейронов выделяется гигантская двуядерная мультиполярная нервная клетка

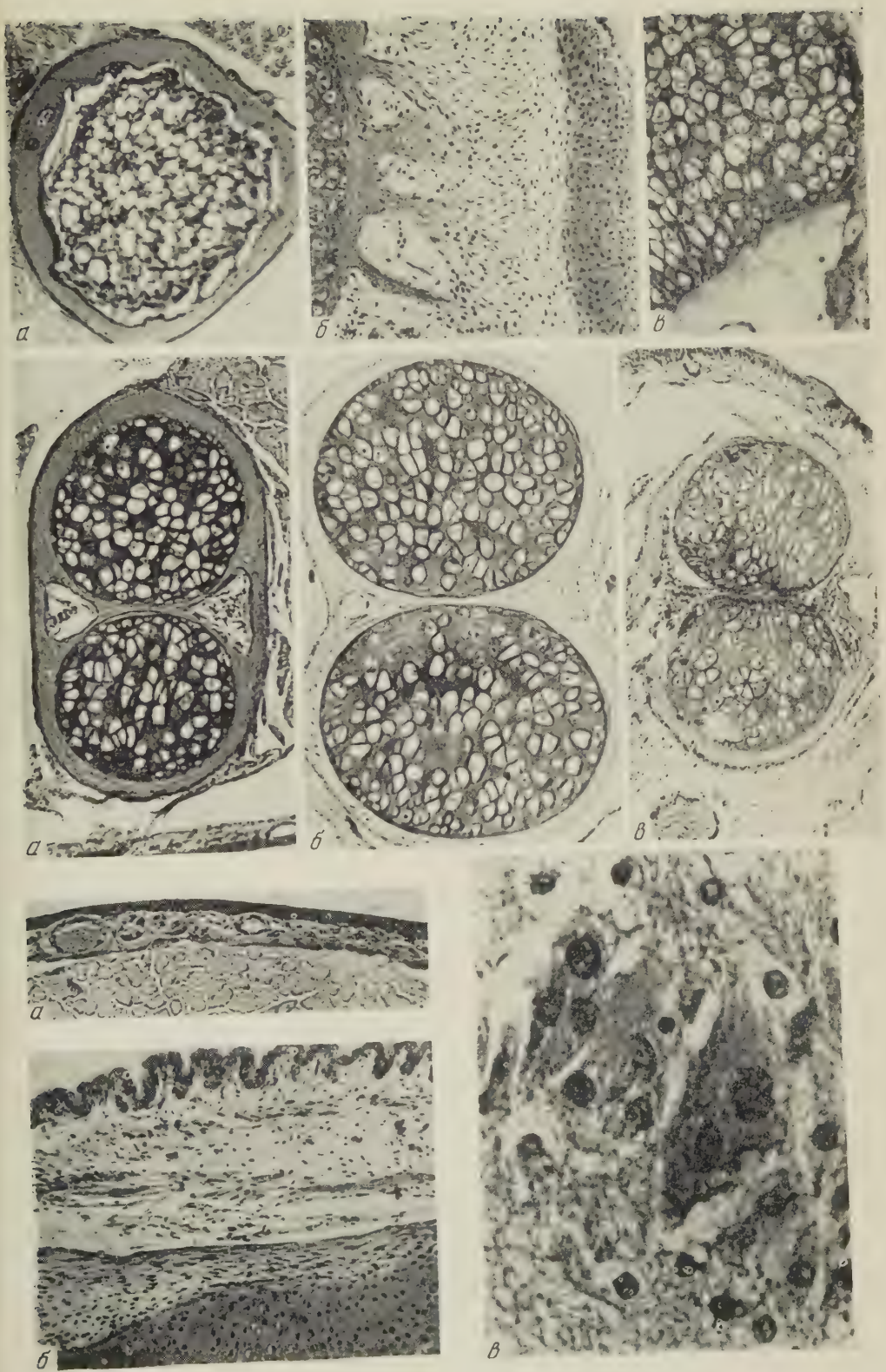


Рис. 2

Наблюдения за более ранними стадиями развития дупликантов убе-ают нас в том, что в подавляющем большинстве случаев нет существен-разницы в сроках закладки сверхкомплектных конечностей. Дополнительные почки по своим размерам не отличаются от почки основной ечности. В период, предшествующий метаморфозу, рост дополнительных конечностей протекает часто синхронно с развитием основных конечностей. Асинхронность в развитии выявляется с наступлением метаморфоза, т. е. с началом функционирования задних конечностей.

Соображения Л. В. Полежаева (7) в его последней статье по поводу ерохронии в явлениях регенерации являются поводом напомнить наши ные по регенерации комбинированных и обособленных сверхкомплектных конечностей у головастиков, взятых из природного водоема (5). В закладке и оформлении регенерационных почек на молодых основных и полнительных конечностях мы не видели разницы в характере и темпах развития, но позже некоторые регенераты сверхкомплектных конечностей ытывали торможение или же вовсе приостанавливались в развитии.

При анализе обширных наблюдений, накопленных за период в 12 лет, не можем полностью исключить допущение о возможности асинхронно-и при закладке сверхкомплектных конечностей. Эта мысль нашла в свое емя подтверждение в более ранних экспериментах Света (8). Иными словами, мы допускаем возможность этапности при множественном сверхкомплектном формообразовании. На примере случая, наиболее подробно разо-анного в настоящем сообщении, следует допустить, что после первого здвоения материала закладки правой задней конечности следующее раз-ение распространилось не на оба дупликанта, а лишь на образовавшую-дополнительную закладку, и такой процесс дополнительного дуплици-вания повторился дважды. Это подтверждается весьма демонстративным ктом четкой закономерности в характере контактов между конечностями соответствующей этому градации в их морфологической дифференцировке.

Воронежский государственный медицинский институт

Поступило
15 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Войткевич, ДАН, 60, № 2, 305 (1948). [2] А. А. Войткевич, Арх. т., гистол. и эмбриол., 33, № 2, 41 (1955). [3] А. А. Войткевич, ДАН, 116, № 5, 884 57). [4] А. А. Войткевич, ДАН, 120, № 2, 473 (1958). [5] А. А. Войткевич, лл. экспер. биол., и мед., 41, 6, 100 (1958). [6] Б. С. Матвеев, Журн. общ. биол., № 5, 363 (1959). [7] Л. В. Полежаев, Журн. общ. биол., 20, № 4, 285 (1959). F. H. Swett, J. exp. Zool., 44, №1, 419 (1926). [9] A. A. Woitkewitsch, Natürliche hrfachbildungen an Froschextremitäten, Jena, 1959.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГ

В. В. ПОПОВ

ЭЛЕКТРОРЕТИНОГРАММА (ЭРГ) И СПОСОБНОСТЬ ГЛАЗА К ИНДУКЦИИ РОГОВИЦЫ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 11 XII 1959)

Давно установлено и многократно подтверждено, что если удалить у ловастика наружную роговицу, захватив при этом окружающую кс или заменить удаленную роговицу лоскутом кожи, то кожные регенер и трансплантаты, подвергаясь индуцирующему влиянию глаза, преоб зуются в новую, типично построенную и совершенно прозрачную р вицу ([1–4]).

В настоящем исследовании, как и в некоторых предыдущих, мы пыта ся уточнить источники формативного действия глаза на регенерировавш и трансплантированную кожу у особенно удобных для таких опытов ли нок бесхвостых земноводных.

Ранее нам удалось показать, что темп, а часто и сама возможность инд ции роговицы зависят от характера светового режима, в котором находя подопытные животные, а это навело нас на мысль о ведущем значении ф рецепторов сетчатки в указанном формативном процессе ([5]).

Хорошо известно, что перерезка или перевязка зрительного нерва зывает у взрослых позвоночных, в том числе и у интересующих нас ба хий, дегенерацию и атрофию ганглиозных клеток сетчатки, а судя по вым литературным данным, та же операция приводит у головастика к более значительной деструкции указанной оболочки ([6]). Воспользовавш этим обстоятельством для своих целей, мы перерезали или иссекали з тельный нерв у головастиков, что приводило, как правило, к быстрой струкции всех слоев сетчатки, за исключением слоя фоторецепторов, к рый оставался без заметных изменений. Но самое для нас важное заклю лось в том, что такие глаза, несмотря на их глубокую деструкцию, сохра ли способность к своевременной индукции полноценной роговицы С этими опытами, свидетельствующими о ведущей роли фоторецепто в индукции роговицы, полностью согласуются наши опыты с избиратель разрушением колбочек и палочек головастика путем внутрибрюшин введения раствора йодуксусного натрия. Несмотря на то, что послед уже доложенные опыты (Московское общество испытателей приро 1958 г.) нуждаются в некоторой детализации, они привели нас к соверш но определенному выводу, что, лишаясь фоторецепторов, глаз утрачи способность индуцировать роговицу. Наконец, наши данные о веду формативном значении световоспринимающих клеток подтверждаю как будто, и соображениями исторического порядка. Здесь имеется в в хотя бы приблизительное сравнение нормального гистологического ст ния и формативных особенностей сетчатки того же головастика с сетча линзовых субэпидермальных глаз некоторых беспозвоночных и позво ных животных. Из такого сравнения вытекает, что в состав сетчатки ин тированных камерных глаз позвоночных помимо фоторецепторов обязат но входят ганглиозные и биполярные клетки, а также слои зрительных локон, тогда как сетчатка конвертированных субэпидермальных

состоит обычно из одного слоя световоспринимающих клеток. Отсюда можно заключить, что сетчатка субэпидермального глаза соответствует не всей сетчатке камерного глаза, а лишь одному ее фоторецепторному слою. Вместе с тем в субэпидермальных глазах уже имеется хорошо выраженный диоптрический аппарат, в состав которого входит и интересующая нас достаточно специализированная роговица, что заставляет предположить наличие какой-то формативной связи, хотя бы типа топографической координации, между филогенетическим появлением однослойной, чисто рецепторной сетчатки и роговицы. Но если мы все еще не располагаем достаточными сведениями о существовании прямых формативных связей между сетчаткой и роговицей в субэпидермальных глазах беспозвоночных животных, то нам теперь хорошо известно на основании опытов, проводившихся в нашей лаборатории, о наличии индукционных отношений между пинеальным органом речной миноги и атавистической регенерацией ее теменной роговицы ([8]). Несмотря на многообразную, в основном конвергентную эволюцию зрительных аппаратов, наши соображения все же указывают на относительную древность и формативную активность световоспринимающих элементов.

Но дальше возник вполне законный и еще более сложный вопрос — с какой же частью протопласта колбочек и палочек— иными словами, с какими функциональными явлениями в фоторецепторах можно связать способность глаза в индукции роговицы.

Сделанная нами сложная попытка отыскать связь между накоплением и обесцвечиванием родопсина и формативными свойствами глаза не привела нас к каким-либо убедительным результатам ([9]). Тогда мы решили воспользоваться снятием ЭРГ как объективного показателя функционального состояния сетчатки. Это имело для нас особое значение после известных работ Неля ([10]), уточнившего, путем избирательного разрушающего действия некоторых веществ, места возникновения PIII- и PII-компонент ЭРГ (по обозначению Гранита). Согласно этим данным, компонента PIII, связанная с волной *a*, протекает внутри фоторецепторных клеток у основания внутренних члеников, тогда как компонента PII (волны *b* и *d*) — в самих внутренних члениках. Что же касается компоненты PI (медленная волна *c*), то есть основания предполагать ее связь с наружными члениками (динамикой родопсина) и их сложными взаимоотношениями с пигментным эпителием. Необходимо отметить, что потенциал, связанный с волной *a*, по-видимому, не может развиться без специфической реакции между внутренними и наружными члениками, а для развития потенциала, связанного с волной *b*, необходимо участие структур контактирующего с внутренними члениками наружного сетчатого слоя.

Чтобы расценить должным образом общую ЭРГ глаза, деструктированного в результате перерезки зрительного нерва, нам пришлось зарегистрировать сначала ЭРГ нормального глаза. Мы пользовались крупными головастиками по преимуществу Rana ridibunda, находившимися на 2—5-й стадии развития (по Лапчинскому). Для регистрации ЭРГ был использован шестиканальный энцефалограф, снабженный усилителем. Регистрировались ЭРГ свежеэнуклеированных глаз нормальных и оперированных головастиков. Для этого они помещались в темную камеру с увлажнителем, снабженную киноламповой (8 в). Электроды — фитильковые. Скорость развертки 1 см/сек.

Токи действия глаза, как известно, были открыты на свежеэнуклеированных глазах взрослой лягушки ([11]) и с тех пор постоянно регистрируются у этого объекта. Что же касается ЭРГ головастика, то она записана впервые в настоящем исследовании. Из старых наблюдений за поведением зрячих и ослепленных головастиков был сделан вывод, что головастики руководствуются не столько зрением, сколько осязанием и обонянием ([12]). Да и по аналогии с усложнением ЭРГ в онтогенезе других позвоночных ([13]) и человека ([14]) можно было ожидать, что ЭРГ головастика все еще отличается от

ЭРГ взрослой лягушки. Но наши многочисленные записи показали, ч у объекта нашего исследования уже имеются все особенности ЭРГ взрослы животных. Столь раннюю и совершенную функцию сетчатки в данном сл чае можно объяснить самостоятельной и достаточно активной жизнь головастиков. Одна из зарегистрированных нами ЭРГ изображена на рис. Помимо полноты этой ЭРГ обращает на себя внимание своевременност on- и off-эффектов.

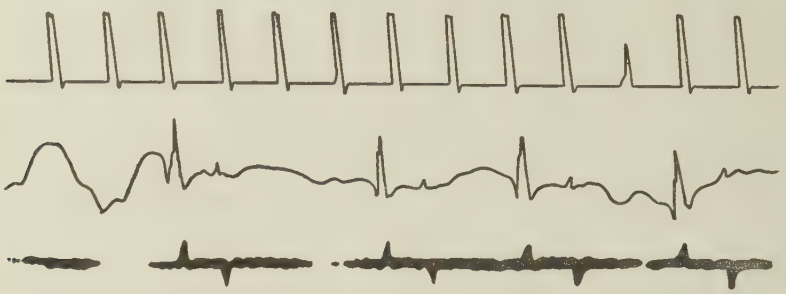


Рис. 1

Если глаз с разрушенными фоторецепторами (отравление, пигментны ретинит и пр.) не дает, обычно, никакой ЭРГ, то после перерезки зри тельного нерва и деструкции у головастика всех слоев сетчатки, кром слоя фоторецепторов, вскоре регистрируется монофазная ЭРГ, состоящая из одной, несколько усиленной, но замедленной волны *a* (рис. 2). Следо вательно, здесь сохраняется лишь начало on-эффекта, тогда как волна и весь off-эффект полностью отсутствуют. Это относится к разным срока снятия ЭРГ, начиная с 4 дня (перед индукцией роговицы) и кончая 9 дне (в начале индукции) после операции.

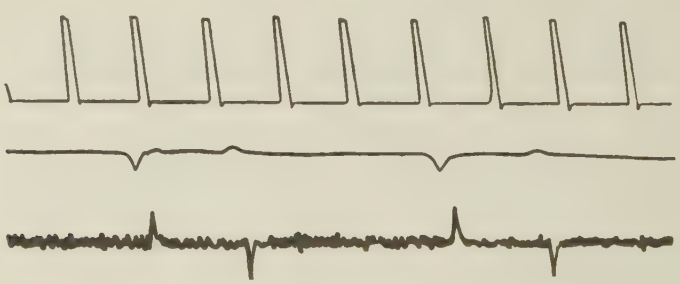


Рис. 2

В настоящем исследовании методы электрофизиологии и эксперимен тальной морфологии уточнили и обогатили друг друга. В самом деле, ЭРГ показала ближайшее отношение PIII (проксимальная часть тела фоторе цепторных клеток) к индукции роговицы, тогда как постоянно наблюдав шаяся в наших опытах деструкция наружного сетчатого слоя, сопрово ждавшаяся выпадением PII (внутренние членики), окончательно подтвер дила догадку о косвенном значении структур этого слоя для развития назван ного потенциала. Наконец, выпадение PI (наружные членики в их взаимо отношении с пигментным эпителием), по-видимому, объясняется некоторыми изменениями в пигментном эпителии оперированного глаза.

Наши данные о превращении под влиянием перерезки зрительного нер ва полифазной ЭРГ головастика в монофазную нисколько не противоречат данным других исследователей ([15]) о сохранении после этой операции нор мальной ЭРГ у взрослых позвоночных. Разница в результатах объясняется здесь разной степенью деструкции сетчатки, о чем уже было сказано вначале.

Обнаруженное нами значение PIII для индукции роговицы дает возможность подтвердить и углубить высказанные выше соображения об исторической роли фоторецепторов в формировании диоптрического аппарата. Из сопоставления данных настоящего исследования с нашими теоретическими соображениями делается понятным, почему в случаях чисто рецепторной сетчатки у беспозвоночных в течение всей жизни проявляется лишь один потенциал, сходный с PIII и связанный с монофазной ЭРГ ([16-18]), и почему в онтогенезе позвоночных вслед за образованием фоторецепторных элементов, еще не связанных функционально с другими слоями сетчатки, выявляется прежде всего тот же PIII в сочетании с волной a ([19]).

В связи с нашими выводами возникает естественный вопрос: как же осуществляется решающий для развития роговицы оп-эффект в случаях полного отсутствия светового раздражения (внутриутробное развитие, экспериментальные условия). Ответ на этот вопрос мы находим в разработанном нами принципе постепенной замены в ходе эволюции формативного действия внешних, адэкватных раздражений формативным действием совсем иных по своей природе, внутренних, инадэкватных раздражений. Согласно нашим представлениям, такая замена происходит по схеме взаимоотношений между безусловнорефлекторными и условнорефлекторными раздражениями, хотя применительно к проблеме филогенетического и онтогенетического формообразования лучше говорить, как это само собой понятно, не о рефлексах, а об очень протяженных безусловных и условных, морфологически закрепляемых раздражениях ([20]).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] B. Dörken, Zs. Wiss. Zool., **105**, 192 (1913). [2] O. Groll, Arch. mikr. Anat. u. Entw.-mech., **100**, 385 (1924). [3] O. Mangold, Ergebn. Biol., **7**, 193 (1931). [4] В. В. Попов, Уч. зап. Горьковск. гос. унив., **8**, 22 (1938). [5] В. В. Попов, А. И. Фарберов, Научн. докл. высш. школы, № 3, 48 (1958). [6] L. S. Stone, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **44**, 639 (1940). [7] В. В. Попов, Тун Юнь-Сюй, ДАН, **132**, № 2 (1960); Ж. общ. биол., № 3 (1960). [8] Н. П. Лебкова, Научн. докл. высш. школы, № 1 (1958). [9] В. В. Попов, А. И. Фарберов (в печати). [10] W. K. Noell, Studies on the Electrophysiology and the Metabolism of the Retina, USAF School of Aviation Medicine Randolph Field, Texas, 1953. [11] F. Holmgren, Upsala hänaref. Förh., **1**, 177 (1865). [12] L. Burkhardt, Roux' Arch., **121**, 533 (1930). [13] C. Keeler, E. Sukliffa, E. Chaffee, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 14 (1928). [14] B. Zetterström, Acta ophthal., Copenhagen, **29**, 295 (1951). [15] П. И. Шпильберг, Пробл. физиол. оптики, **5**, 16 (1948). [16] F. W. Fröhlich, Zs. Sinnesphysiol., **48**, 28 (1914). [17] H. K. Hartline, C. H. Graham, J. Cell. Compt. Physiol., **1**, 277 (1932). [18] E. D. Adrian, J. Physiol., **75**, 26 (1932). [19] Г. Хартридж, Современные успехи физиологии зрения, М., 1952. [20] В. В. Попов, Тр. 2-го Всесоюзн. совещ. эмбриологов, 1960.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИ

Н. С. ЛЕБЕДКИНА

РАЗВИТИЕ КОСТЕЙ НЕБНОЙ ДУГИ ХВОСТАТЫХ АМФИБИЙ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 22 XII 1959)

В развитии костей небной дуги хвостатых амфибий (сошника, небн кости и птеригоида) имеется ряд неясных вопросов, в основном касающих строения ранних закладок этих костей и их преобразования в период м таморфоза. Исследование проводилось на материале по развитию Ranod sibiricus (153 экземпляра), Hynobius Kaiserlingii (390 экземпляров) Pleurodeles waltlii (260 экземпляров), от стадии вылупления до кон метаморфоза. Был использован метод Прёля ([2]) прижизненной окрас растущей кости внутрибрюшинными инъекциями ализарина красного « (2% раствор, из расчета 1,5 см^3 на 100 г веса тела). Для выявления динами роста костей мы применили повторные инъекции ализарина, через опр деленные промежутки времени, причем меняли концентрацию раствор так что зоны прироста окрашивались с разной интенсивностью. Матери фиксировался в 5% формалине. После удаления кожи и слизистой оболо ки кости черепа исследовались под бинокуляром. Структура кости из чалась методом силовых линий Беннингхоффа ([1]), у личинки — на приме аксолотля, а у взрослого животного — на Ranodon. Кроме того, изучали серии микроскопических препаратов по развитию черепа Ranodon, Hyn bius и Pleurodeles (окраска по Маллори).

К моменту вылупления у личинок всех трех видов на месте сошника небной кости находится по 1—2 зуба. Вскоре после прорыва рта вокру основания этих зубов образуются костные пластинки сошника и небно кости, а медиально от них появляются зачатки новых зубов. Задний отде небной кости вытягивается в отросток, который растет назад и достига уровня середины глазного яблока. Незадолго до перехода к активному пи танию у личинок Ranodon появляется закладка птеригоида, которая лежи на середине расстояния между задним концом небной кости и квадратны хрящом. Птеригоид растет назад, соединяется с квадратным хрящом, затем растет вперед, срастаясь с небной костью в птеригопалатинум. У Ну nobius и Pleurodeles процесс слияния птеригоида с небной костью происхо дит с такой быстротой, что, несмотря на большое количество материала н этой стадии (37 экземпляров Pleurodeles и 21 экземпляр Hynobius), тольк в трех случаях у Pleurodeles и в одном случае у Hynobius удалось устано вить самостоятельную закладку птеригоида. Этим, вероятно, объясняетс то, что у хвостатых амфибий отдельная закладка птеригоида не была на дена. В сросшемся таким образом птеригопалатинум к небной кости отно сится не только его передняя часть, несущая зубы, как это принято считат но почти половина его длины.

Сформированная костная небная дуга личинки впереди укреплена н этмоидном отделе хрящевого черепа: сошник — на planum internasal а передний конец птеригопалатинум — на cartilago antorbitalis. Задни конец птеригопалатинум укреплен на квадратном хряще. Укрепление ко стей на хрящевом черепе и соединение сошника с передним концом птериго палатинум осуществляется при помощи коллагеновых волокон, густот сплетения которых увеличивается с возрастом.

Методом силовых линий удалось установить продольную волокнистост кости как в сошнике, так и в птеригопалатинум. Волокна идут вдоль пр дольной оси небной дуги — от места ее прикрепления на этмоидном отдел хрящевого черепа и до прикрепления на квадратном хряще (рис. 1). Пр этом силовые линии птеригопалатинум являются продолжением силовы

ний сошника. Таким образом получается единая функциональная система тной небной дуги — цепь костей, несущих зубы, укрепленная спереди зади на хрящевом черепе. Становление этой функциональной системы течение развития происходит относительно быстро — у Hynobius и urodeles в течение 6 дней после вылупления, у Ranodon — в течение —19 дней. Дальнейшие преобразования костной небной дуги личинки, в течение личиночного периода, продолжающегося у Pleurodeles около 70 дней, Hynobius около 60 дней и у nodon (в лабораторных условиях) около 200 дней, заключаются только в увеличении исла зубов, которые располагаются в два, а затем и в три ряда, и в расширении костей, несущих эти зубы.

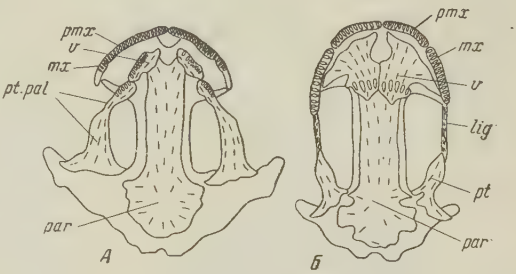


Рис. 1. Расположение силовых линий костной небной дуги и парасфеноида аксолотля (*А*) и взрослого Ranodon sibiricus (*Б*). *pmx* — предчелюстная кость; *mx* — верхнечелюстная кость; *v* — сошник; *pt* — птеригоид; *par* — парасфеноид; *pt. pal* — птеригопалатинум; *lig* — связка.

На препаратах с повторными инъекциями удалось выяснить, что в процессе роста черепа вся костная небная дуга сдвигается вперед, в связи с ростом вперед этмоидного отдела черепа, к которому она прикреплена. На стадии 40 у Hynobius передний край парасфеноида доходит до уровня середины сошника. стадии 44, несмотря на то, что парасфеноид значительно вырос вперед, сошник опять оказывается на том же уровне относительно парасфеноида, хотя сам он за этот период рос только в медиальном направлении, а не вперед, как это видно на рис. 2, где черным показаны кости, окрасившиеся при инъекции на стадии 40, а горизонтальной штриховкой — зона прироста костей в период от 40 до 44 стадий. По мере сдвигания вперед костной небной дуги, задний конец птеригопалатинум, укрепленный на квадратном хряще, удлиняется.

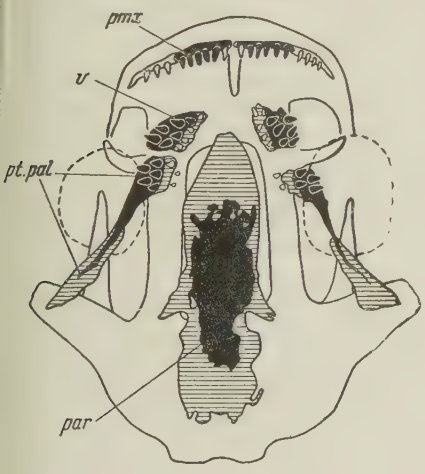


Рис. 2. Кости крыши ротовой полости личинки Hynobius kaiserlingii 18 мм. Инъекции ализарина сделаны на стадии 40 (кости обозначены черным цветом) и на стадии 44 (зона прироста костей обозначена горизонтальной штриховкой). Обозначения те же, что на рис. 1

Эти данные подчеркивают тесную связь костной небной дуги личинок хвостатых амфибий с этмоидным отделом черепа, на котором она находит опору. Это этмоидное срастание характерно для наземных позвоночных. С челюстной дугой и с парасфеноидом у личинок не обнаружено связи.

Еще до наступления метаморфоза начинаются явления редукции в небной части птеригопалатинум, которые протекают сходно у всех трех видов. Начинается выпадение зубов, затем резорбируется кость, несущая эти зубы. Задний отдел небной части птеригопалатинум, лишенный зубов, утончается и резко отличается этим от птеригоидной его части, которая продолжает расширяться. В середине метаморфоза небная часть птеригопалатинум распадается на отдельные островки и исчезает полностью. Одновременно с редукцией небной кости и в связи с изменением положения квадратного хряща, птеригоид отклоняется своим передним концом кнаружи, как это

было описано Винтребертом для саламандры и амблистомы ([3]). При этом соединяется с задним концом верхнечелюстной кости сильной связк Еще до начала метаморфоза, но несколько позже, чем в небной кости, в шнике начинают выпадать зубы. В начале метаморфоза костная пласти сошника начинает резорбироваться, и одновременно с этим, как это бы выяснено на препаратах с повторными инъекциями, начинается образова дефинитивного сошника. Сначала новообразующаяся кость дефинитивн сошника растет по направлению к челюстным костям (которые, в с очередь, растут ей навстречу), а затем и по направлению к парасфено На рис. 3, где изображен череп Ranodon во второй половине метаморф видно, что от личиночного сошника (черный) осталась только узкая поло костных перекладин. К концу метам фоза у всех трех видов от личиночн сошника не остается никаких следов. финитивные сошниковые зубы по ляются в середине метаморфоза, расположены в один ряд и круп личиночных зубов.

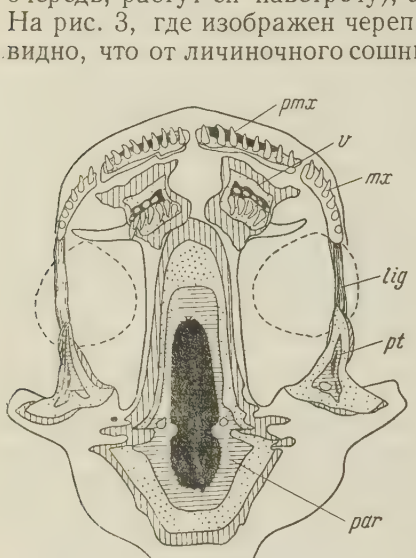


Рис. 3. Кости крыши ротовой полости Ranodon sibiricus 76 мм. Инъекции сделаны в личиночном периоде: 5 IX (кости обозначены черным цветом) и 30 X (зона прироста костей обозначена горизонтальной штриховкой), а также в период метаморфоза: 20 XII (зона прироста костей обозначена точками) и 25 II (зона прироста костей обозначена вертикальной штриховкой). Обозначения те же, что на рис. 1

В конце метаморфоза сошник ока вается соединенным сильными пучка коллагеновых волокон с челюстными стями и с парасфеноидом, на который налегает своим задним краем. Это от жается на структуре кости дефинитив го сошника. Волокнистость кости у н имеет направление, прямо противопо жное тому, что мы видели в личиночн сошнике. Силовые линии идут от лин соединения сошника с челюстными кос ми назад и продолжаются в систему ловых линий парасфеноида. Резорбц личиночного сошника становится пон ной, так как только таким путем возмо на перестройка его структуры (ср. рис *А* и *Б*). Вся эта система укрепления люсти на парасфеноиде посредством шника приспособлена к сопротивлен действия растяжения. Давление же челюстных костей передается на кры черепа. Таким образом, в период ме морфоза, после того как произошел разрыв костной небной дуги, в свя с редукцией небной кости, ее передний (сошник) и задний (птериго отделы начинают принимать участие в укреплении на черепе челюстн дуги. Этот тип укрепления верхней челюсти — посредством сошника парасфеноиде — встречается у батрахоморфных стегоцефалов.

Другой тип укрепления верхней челюсти — посредством сошника небнокрыловидной дуге — встречается у рептилиеморфных стегоцефало у которых парасфеноид испытывает значительную редукцию в передн отделе. Дальнейшее развитие этого второго типа укрепления верхней люсти мы видим у рептилий, птиц и млекопитающих, у которых костн небная дуга (вторичное небо) несет и функцию укрепления верхней чел сти. Освобождение верхней челюсти от опоры на парасфеноиде приве к увеличению подвижности челюсти (кинетизм черепа змей, птиц).

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
14 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Benninghoff, Anat. Anz., Ergänzungsheft zum Bd 60 (1925—192
[2] F. Proell, Zs. Zellforsch. u. mikr. Anat., 3 (1926). [3] P. Wintrebert, C. 175 (1922).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

И. М. МЕДВЕДЕВА

О СВЯЗИ РАЗВИВАЮЩЕГОСЯ СЛЕЗНО-НОСОВОГО ПРОТОКА С ПОКРОВНЫМИ КОСТЯМИ LACRYMALE И SEPTOMAXILLARE У HYNOBIUS KAYSERLINGII

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 26 XII 1959)

Краткая история вопроса о происхождении слезно-носового протока наземных позвоночных была изложена автором в предыдущей статье (1). В этой работе удалось показать экспериментально, что у одного из представителей наиболее примитивного семейства хвостатых амфибий Hynobiidae — Ranodon sibiricus слезно-носовой проток связан в своем развитии с покровными костями lacrymale и septomaxillare, причем развитие первой кости полностью обусловлено степенью развития протока, у второй — отсутствие протока изменяет форму кости. Наличие такой связи является доказательством происхождения протока от канала боковой линии костных рыб, а именно инфраорбитального канала, с которым и связаны у рыб соответствующие кости — infraorbitale anterior и rostrale laterale (2). Другим фактом, доказывающим происхождение слезно-носового протока от инфраорбитального канала, является локализация его презумптивного материала в области орбито-назального выступа инфраорбитальной плакоды боковой линии. Однако небольшой участок протока, самая проксимальная его часть, развивается у R. sibiricus за счет выступа латерального дивертикула обонятельного мешка и оказывается связанной по своему происхождению с органом обоняния. Полученные данные подтвердили, таким образом, мнение И. И. Шмальгаузена о двойственном происхождении слезно-носового протока (3,4).

В результате работы возник вопрос, является ли обнаруженная тесная зависимость в развитии канала и покровных костей, до сих пор неизвестная для наземных позвоночных, особенностью, присущей только R. sibiricus, собственно реликтовому виду, или же она имеется и у других видов современных амфибий. В первую очередь было изучено развитие слезно-носового протока и связанных с ним костей у другого представителя сем. Hynobiidae — Hynobius kayserlingii. Результаты этого исследования излагаются в настоящем сообщении.

Нормальное развитие слезно-носового протока и связанных с ним покровных костей lacrymale и septomaxillare протекает довольно сходно у обоих видов. Оно было подробно описано (3), поэтому не имеет смысла на нем останавливаться. Придется только отметить имеющиеся небольшие отличия, так как они могут быть важны для понимания данных экспериментального исследования. Слезно-носовой проток H. kayserlingii как абсолютно, так и относительно значительно короче, чем у R. sibiricus. Проксимальный конец протока присоединяется у H. kayserlingii к вентро-латеральному углу латерального дивертикула обонятельного мешка, тогда как у R. sibiricus место соединения расположено немного дорсальнее, на боковой стенке дивертикула. У R. sibiricus дистальный конец протока всегда развоен, у H. kayserlingii довольно часто отсутствует латеральная ветвь. Известно, что у японского представителя того же рода H. lichenatus дистальный конец протока вообще не разветвлен (5). Lacrymale и septoma-

xillare закладываются у H. kayserlingii примерно одновременно, незадолг до начала метаморфоза, причем одна из костей может закладываться ран ше другой, и наоборот. У R. sibiricus lacrymale образуется задолго д начала метаморфоза, а septomaxillare — перед самым метаморфозом или в время него, т. е. значительно позднее, чем lacrymale (1). Обе кости представля ют собой трубочки, внутри которых проходит проток, но у R. sibiricus форм lacrymale более сложная так как кость охватывае проток в месте его развет вления; у H. kayserling она только подстилает ег в месте расхождения ве вей, а затем ее медиальна сторона переходит в пла тинку, продолжающуюс дорсо-каудально и налега ющую на praefrontale. Se ptomaxillare у R. sibiricu развита слабее, чем у H kayserlingii, и не всегд образует полное кольцо (3

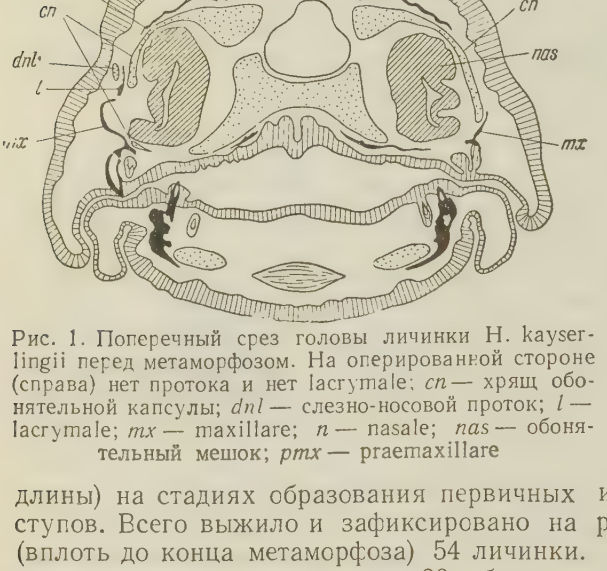


Рис. 1. Поперечный срез головы личинки H. kayserlingii перед метаморфозом. На оперированной стороне (справа) нет протока и нет lacrymale; *cn* — хрящ обонятельной капсулы; *dnl* — слезно-носовой проток; *l* — lacrymale; *mx* — maxillare; *n* — nasale; *nas* — обонятельный мешок; *pmx* — praemaxillare

Операции заключалис в удалении эктодерм в области орбито-назальн го выступа инфраорбитали ной плакоды у эмбрионс H. kayserlingii (7—9,5 м длины) на стадиях образования первичных и вторичных жаберных вы ступов. Всего выжило и зафиксировано на различных стадиях развити (вплоть до конца метаморфоза) 54 личинки. Из них у 4 личинок пр ток отсутствовал полностью, у 33 образовался в той или иной степен дефектный проток, и в 17 случаях развивался нормальный проток. Так значительное количество личинок с развившимся нормальным протоком по сравнению с тем, что имело место при операциях у R. sibiricus, объя няется тем, что у H. kayserlingii обонятельный мешок расположен оче близко от глаза (этим обусловлена и небольшая длина протока), и из-з опасения повредить обонятельный мешок (в нескольких случаях он все ж был задет) презумптивный материал протока не был удален полностью

Из 4 случаев полного отсутствия слезно-носового протока только в 1 слу чае фиксация была произведена на стадии, когда lacrymale в норме уж имеется, и в этом случае на оперированной стороне кости нет (рис. 1) Кроме того, lacrymale полностью отсутствует также в 5 случаях образова ния дефектного и отстающего в развитии протока (во всех этих случая проток деформирован очень сильно, в основном за счет средней и дистал ной частей). На поздних стадиях развития (метаморфоз) образующийся з счет отсутствия lacrymale дефект в крыше черепа восполняется maxillare которая разрастается дорсально совершенно так же, как у R. sibiricus (1) В остальных случаях с образованием дефектного протока, за исключение одного, lacrymale также оказывается дефектной и недостаточно развитой В случае, явившемся исключением, фиксация была произведена на стади первоначальной закладки lacrymale, так что, естественно, по нему нельз судить о правильности развития кости. Таким образом, lacrymale показы вает полную зависимость в развитии от слезно-носового протока, совершен но идентичную обнаруженной у R. sibiricus.

Необходимо отметить два интересных случая дефектности кости, когд проток представлен только небольшим выростом, отходящим от кожи В норме lacrymale представляет собой, как упоминалось выше, коротку костную трубочку, медиальная сторона которой, после окончания проток

коже продолжается дорсо-каудально в виде пластинки, налегающей снаружи на praefrontale. Трубочка закладывается вокруг протока в его мезенхимной оболочке, что типично для каналовых костей, и впоследствии, разрастаясь от медиальной стенки трубочки, образуется пластинка. В упомянутых случаях образовалась только пластинка, и этот факт представляет чрезвычайный интерес по двум причинам: во-первых, потому, что каналовые кости рыб также могут состоять из двух частей, трубочки и пластинки ([6]), и в данном случае пластинка образуется не в связи с мезенхимной оболочкой канала; во-вторых, потому, что образование пластинки имеет место только в том случае, если сохранился хотя бы маленький отрезок дистальной части протока, что указывает на индуктивную природу влияния протока на образование кости.

Septomaxillare не показывает такой полной зависимости от протока, как lacrymale. Она образуется как в случае полного отсутствия протока, так и в случае развития дефектного протока. При этом дефектность дистальной части протока не оказывает никакого влияния на развитие кости — в этом случае она развивается совершенно нормально, образуя короткую трубочку. При отсутствии же протока или дефектности его проксимальной части septomaxillare развивается, но образует неправильной формы плотное костное разрастание. Неверно было бы усмотреть в приобретении костью формы трубочки чисто механическое воздействие протока из-за того, что проток образуется раньше, а кость, закладываясь в его мезенхимной оболочке, впоследствии разрастается и образует вокруг него полное кольцо. Даже при полном отсутствии протока можно определить место впадения его проксимальной части в обонятельный мешок, так как на латеральном дивертикуле независимо от наличия протока образуется выступ, так же как это имеет место у R. sibiricus. В норме septomaxillare закладывается под протоком, а затем разрастается вокруг него, охватывая проток и с дорсальной стороны. В случае же отсутствия протока или его проксимальной части кость также закладывается вентральнее выступа, но не разрастается дорсально, а образует плотное костное разрастание на месте закладки. То же самое отмечалось и у R. sibiricus (см. ([1]), рис. 2*Б*). Поэтому в данном случае можно говорить об определенном формативном влиянии протока на septomaxillare.

Рис. 2. Поперечный срез через латеральный дивертикул обонятельного мешка с выступом, образовавшимся независимо от главной части слезно-носового протока. Видна двухрядная ориентация клеток вентро-латеральной стенки. *1*—выступ; *2*—вентро-латеральная стенка

У H. kayserlingii в случае отсутствия протока или отсутствия соединения его с обонятельным мешком не только образуется независимый выступ дивертикула, но и вся его вентро-латеральная стенка приобретает иной характер вследствие расположения клеток правильными рядами, образуя как бы отрезок протока (рис. 2). Этот образующийся независимо от главной части протока выступ латерального дивертикула обонятельного мешка развился во всех случаях отсутствия соединения протока с дивертикулом, за исключением тех, в которых мешок был поврежден. Имеется один случай у личинки, зафиксированной на поздней стадии метаморфоза, когда наличие выступа сомнительно, но здесь, как и в аналогичном случае у R. sibiricus, можно подозревать редукцию. Кроме того, во всех этих случаях отсутствия выступа латерального дивертикула и, соответственно, поврежденного и дегенерирующего обонятельного мешка, отсутствует полностью и

septomaxillare, что наводит на мысль о зависимости закаладки этой кос от органа обоняния.

Таким образом, результаты исследования связи развивающегося сле но-носового протока с покровными костями lacrymale и septomaxilla согласуются с результатами, полученными у R. sibiricus. На основани сравнения этих данных можно утверждать, что у представителей самого пр митивного семейства хвостатых амфибий Hynobiidae сохранились отн шения слезно-носового протока с покровными костями lacrymale и se tomaxillare, характерные для каналовых костей костных рыб; для lacr male полностью, для septomaxillare — частично. При этом lacryma связана со средней и дистальной частью протока, septomaxillare — с е проксимальной частью.

Эта зависимость, а также локализация презумптивного материала пр тока указывают на происхождение главной части его от предглазничн части инфраорбитального канала боковой линии костных рыб, у которых этой частью канала связаны гомологичные кости infraorbitale anterior rostrale laterale. Дополнительным доказательством этого положения явл ется независимая закладка латеральной ветви, наблюдаемая у обоих в дов, и ее отсутствие, отмеченное у представителей рода Hynobius, так к множественность закладок каналов боковой линии имеется у костных ры а дистальное ветвление боковых канальцев характерно для кистеперы рыб.

Вместе с тем, самая проксимальная часть слезно-носового протока обр зуется за счет выступа латерального дивертикула, а у H. kayserlingii и в вентро-латеральная стенка дивертикула, видимо, входит в состав прот ка, следовательно этот небольшой участок протока ведет свое происхо дение от органа обоняния. Вопрос о том, имеет ли этот участок какое-ли отношение к каналу задней ноздри рыб, как предполагал Эллис (7), а вслед за ним Ярвик (2), требует дальнейшего исследования. Необходимо такж исследование развития слезно-носового протока и связанных с ним косте у более высокоорганизованных представителей хвостатых амфибий.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
17 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. М. Медведева, ДАН, 128, № 2 (1959). [2] E. Jarvik, Zool. Bidra Uppsala, 21 (1942). [3] И. И. Шмальгаузен, Зоол. журн., 37, в. 4 (1958 [4] И. И. Шмальгаузен, Зоол. журн., 37, в. 11 (1958). [5] M. Watanabe, Ana Anz., 82 (1936). [6] А. Н. Северцов, Бюлл. МОИП, 34 (1925). [7] E. P. Allis, Anat., 66 (1932).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ФИЗИОЛОГИЯ

М. П. РОЩЕВСКИЙ

КОЭФФИЦИЕНТ АРИТМИЧНОСТИ СЕРДЕЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ И ЕГО ВОЗРАСТНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ У КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 2 X 1959)

Степень аритмичности в возникновении синусовых импульсов, зависящая от дыхательных движений, представляет существенный интерес ([1]) и является одним из важных показателей, характеризующих развитие в отногенезе центральной регуляции сердечной деятельности. Бругш ([2]) указывает, что временное различие отдельных ударов сердца в пределах 20% не ощущается без соответствующей аппаратуры и у человека не имеет клинического значения. Лишь заметные нарушения ритма квалифицируются им как аритмичные. В клинических условиях колебания частоты синусового ритма могут достигать у человека 100% ([3]), однако для собак подобные колебания ритма являются нормальными. Большинство исследователей при анализе степени аритмичности сердечной деятельности указывают на колеблемость длительности интервала R—R.

Мы предлагаем пользоваться коэффициентом аритмичности K_a, являющимся показателем регулярности возникновения синусовых импульсов:

$$K_a = \frac{(R - R_{макс}) - (R - R_{мин})}{R - R_{мин}} \cdot 100 = \frac{(R - R_{макс}) \cdot 100}{R - R_{мин}} - 100 \text{ (в процентах)}.$$

Анализ коэффициента K_a, производился по электрокардиограммам, регистрируемым в предлагаемых нами отведениях ([1]) у 167 телок и коров стада Уральского научно-исследовательского института сельского хозяйства в летние месяцы 1956 и 1957 гг. Определялась длительность сердечного цикла в секундах по интервалу R—R не менее чем в 10—12 электрокардиографических циклах.

Коэффициент аритмичности обладает общей тенденцией к падению с увеличением возраста животных, хотя корреляционная зависимость между возрастом животного и K_a выражена слабо ($r = -0{,}274 \pm 0{,}071$). Связь между K_a и длительностью сердечного цикла (R—R) умеренная ($r = -0{,}326 \pm 0{,}069$).

Таблица 1

Изменение средних значений M коэффициента аритмичности K_a у различных возрастных групп телят и коров

Возраст животных	Число случаев	$M \pm m$	Коэф. вариации V	Макс. значение K_a в пределах средн. квадратичн. отклонения $(M+\sigma)$
21 день — 4 мес.	30	27,2±2,6	52,5	41,5±2,6
5—8 мес.	20	19,1±1,9	45,5	27,8±1,9
8—12 мес.	12	16,8±2,3	48,3	23,9±2,3
1—3 года	62	14,6±1,1	61,6	23,6±1,1
3—5 лет	30	14,5±1,7	65,5	24,0±1,7
5—8 лет	13	14,2±2,0	51,2	21,5±2,0

Наиболее резкое падение значений K_a наблюдается при переходе с первой ко второй возрастной группе, т. е. в возрасте 4—5 месяцев (табл. 1). Стабилизация K_a происходит к 8 месяцам. Взрослым коровам свойстве правильный синусовый ритм, поскольку K_a в пределах среднего квадратич ного отклонения не превышает 24%.

Известно, что синусовая аритмия у здоровых животных постоянно свя зана с актом дыхания и характеризует становление вагусных влияний н сердечную деятельность в процессе онтогенеза. В клинике возможны слу чаи парадоксального типа дыхательной аритмии, связанные с преобладание действия симпатических волокон ([1]). У человека дыхательная аритми резче всего выражена в юношеском возрасте, что указывает на повышенну возбудимость блуждающего нерва в этом периоде. С возрастом дыхательна аритмия почти исчезает ([5]).

Следует отметить низкие значения K_a у телят и коров. Максимальны из наблюдавшихся нами случаев K_a 65%, в то время как у щенков 3,5 ме сяцев нормальный K_a, вычисленный по данным С. И. Еникеевой ([6]), состав ляет 100%. Согласно ([7]) можно предполагать, что у всех исследованны нами возрастных групп животных имеется определенная степень тоничес кого возбуждения центров вагусной иннервации.

Стабилизация средних значений K_a в 8 месяцам объясняется оконча тельным функциональным формированием к этому возрасту центральны механизмов нервной системы, регулирующих сердечную деятельность.

Уральский научно-исследовательский институт
сельского хозяйства

Поступило
23 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. М. Сигал, Ритмы сердечной деятельности и их нарушения, М., 1958. [2] T. Brugsch, Kardiologie, Leipzig, 1958. [3] R. Zuckermann, Grundriss und Atlas der Elektrokardiographie, Leipzig, 1957. [4] М. П. Рощевский, Электрическая активность сердца и методы съемки электрокардиограмм крупного рогатого скота, Свердловск, 1958. [5] Л. И. Фогельсон, Клиническая электрокардиографии, М., 1957. [6] С. И. Еникеева, Тр. первой научной конференции по возрастной морфологии, М., 1954. [7] С. И. Еникеева, Тр. второй научной конференции по возрастной морфологии и физиологии, М., 1955.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ФИЗИОЛОГИЯ

Г. Б. ТВЕРСКОЙ

ВЛИЯНИЕ ШЕЙНОЙ СИМПАТЭКТОМИИ И ПЕРЕРЕЗКИ НОЖКИ ГИПОФИЗА НА СЕКРЕЦИЮ МОЛОКА У КОЗ

(Представлено академиком Л. С. Штерн 13 VIII 1959)

Гормоны аденогипофиза играют важную роль в регуляции секреции молока. Гипофизэктомия вызывает прекращение лактации в ближайшие дни после операции, несмотря на введение гормона неврогипофиза окситоцина, вызывающего отдачу молока ([1],[2]). Регуляция гормонообразовательной деятельности аденогипофиза, стимулирующей секрецию молока, остается еще во многом неясной. Крайне мало известно, в частности, о роли иннервации аденогипофиза в регуляции его деятельности, обеспечивающей поддержание образования молока.

Эфферентная иннервация аденогипофиза представлена симпатическими нервами и, в значительной меньшей степени, нервными волокнами, возникающими в ядрах гипоталамической области ([3],[4]). В настоящем сообщении кратко излагаются данные, посвященные анализу роли симпатической и гипоталамической иннервации аденогипофиза в регуляции секреции молока у коз.

Значение симпатической иннервации аденогипофиза в регуляции образования молока. Кеннон с сотр. ([5]) наблюдали лактацию у кошки, у которой были удалены с обеих сторон симпатические цепочки от верхнего шейного до крестцовых узлов. Полученные ими данные свидетельствуют о том, что симпатическая иннервация аденогипофиза не является абсолютно необходимой для поддержания лактации. Однако их опыт оставляет открытым вопрос о влиянии десимпатизации аденогипофиза на количество образующегося молока.

В целях анализа роли симпатической иннервации аденогипофиза в регуляции объема молокообразования мы изучили в опыте на 8 козах влияние двусторонней шейной симпатэктомии на секреторный процесс в молочной железе. Шейная симпатэктомия проводилась в 2 этапа с интервалом в 1 мес. На каждом этапе удалялись с одной стороны верхний и средний шейные симпатические узлы и из позвоночного нерва у места его выхода из звездчатого узла вырезался кусок длиною в 2—3 см. У 2 коз вместо экстирпации позвоночных нервов были удалены с обеих сторон звездчатые узлы. С общей сонной артерии и яремной вены в краниальной части шеи на протяжении 3 –3,5 см снималась наружная оболочка, и стенки сосудов тщательно протирались 5% водным и спиртовым растворами карболовой кислоты. У 2 контрольных коз была проведена в 2 этапа контрольная операция шейной симпатэктомии. У этих животных шейные симпатические узлы не удалялись, а лишь обнажались.

Односторонняя шейная симпатэктомия вызвала умеренное и непродолжительное снижение секреции молока. В 1-ю декаду после I этапа операции объем молокообразования у симпатэктомированных животных составил в среднем 76,3% от исходного уровня, в то время как у контрольно оперированных коз он равнялся 92,2%. Исходный уровень молокообразования после I этапа операции был достигнут у контрольно оперированных и большинства симпатэктомированных коз во 2—3 декаду после операции.

Удаление шейной симпатической цепочки со второй стороны вызвал значительно более глубокое и продолжительное торможение секреции мо лока. В 1-ю декаду после II этапа операции среднесуточный удой у симпат эктомированных коз составил в среднем 59,7% от исходного уровня, в то время как у контрольно оперированных животных он равнялся 90,5%. В дальнейшем наблюдалось постепенное увеличение секреции молока, однако рост образования молока у симпатэктомированных коз происходил весьма медленно. Исходный уровень молокообразования в условиях стойло вого содержания на том же рационе, что и до операции, был достигнут лишь у одной из 8 симпатэктомированных коз в 3 декаду после операции. У остальных животных секреция молока, достигнув известного максимума, который был ниже исходного уровня, вновь начала снижаться. Исходный уровень молокообразования у этих животных был достигнут лишь в пастбищных условиях содержания через 60—140 дней после II этапа операции. У обеих контрольно оперированных коз исходный уровень секреции молока был достигнут во 2 декаду после II этапа операции в условиях стойлового содержания. За весь стойловый период после II этапа операции среднесуточный удой у симпатэктомированных коз составил в среднем 80,8% от исходного уровня, в то время как у контрольно оперированных животных он равнялся 103,4%. Перевод коз на пастбища вызвал увеличение молокообразования у всех животных, однако и в пастбищных условиях содержания объем молокообразования у симпатэктомированных коз (104,6% от исходного уровня) был ниже, чем у контрольно оперированных животных (136,0%).

Рассмотренные данные свидетельствуют о том, что двусторонняя шейная симпатэктомия вызывает значительное и продолжительное торможение процесса образования молока.

Наряду с десимпатизацией аденогипофиза, шейная симпатэктомия вызывает десимпатизацию неврогипофиза, щитовидной и паращитовидных желез ([3,4,6-8]), гормоны которых играют важную роль в регуляции моторной и секреторной функции молочной железы. В специальных опытах с определением величины остаточного молока до и после симпатэктомии было показано, что десимпатизация неврогипофиза не вызывает таких нарушений рефлекса молокоотдачи, которые могли бы привести к неполному опорожнению альвеолярного отдела железы и торможению молокообразования. Если до операции величина остаточного молока составляла в среднем у 6 коз 37,8 мл, то после симпатэктомии она стала равна 35,0 мл. Снижение секреции молока после шейной симпатэктомии не связано также с десимпатизацией щитовидной и внутренних паращитовидных желез. В специальных опытах было показано, что одномоментная денервация обеих долей щитовидной и внутренних паращитовидных желез не вызывает снижения секреции молока. Среднесуточный удой за первые 3 декады после этой операции, когда у коз с шейной симпатэктомией наблюдается наиболее глубокое падение молокообразования, составил у козы Мимозы 98,6; 100,5 и 100,2% от исходного уровня и у Кометы 100,1; 112,5 и 110,6%.

Исследованиями многих авторов ([9-15]) убедительно показано, что шейный отдел симпатической нервной системы играет важную роль в регуляции гормонообразовательной функции аденогипофиза. Имея в виду эти данные, можно предположить, что и в наших опытах снижение секреции молока после шейной симпатэктомии произошло прежде всего в результате нарушения продукции гормонов железистой доли. Уменьшение гормонообразовательной деятельности аденогипофиза могло наступить как в результате десимпатизации самой железистой доли, так и благодаря десимпатизации различных отделов головного мозга, и прежде всего гипоталамуса, играющего важную роль в регуляции деятельности аденогипофиза.

Роль гипоталамической иннервации аденогипофиза в регуляции образования молока. Гипоталамическая иннервация аденогипофиза представлена волокнами гипоталамо-гипофизарного тракта ([3,4]). Направляясь к аденогипофизу, гипоталами-

ские нервы проходят через гипофизарную ножку. Ее перерезка может быть использована для оценки роли гипоталамической иннервации в регуляции гормонообразовательной деятельности железистой доли.

Влияние перерезки ножки гипофиза на лактационный процесс ранее изучалось в эксперименте на крысах и кроликах. В этих опытах было установлено, что перерезка ножки у лактирующих животных вызывает голодную смерть детенышей ([16-18]), очевидно в результате нарушения рефлекса молокоотдачи ([19-21]), так как молочные железы подопытных животных в первые дни после операции содержали достаточное количество молока ([18,22]). Если крольчихам после перерезки ножки вводили окситоцин ([13]), то молокообразование сохранялось на исходном уровне, хотя скорость роста помета уменьшалась, очевидно в связи с изменением качества молока. Поскольку окситоцин вызывает не только опорожнение альвеолярного отдела молочной железы, но, вероятно, и усиление продукции лактогенного гормона аденогипофиза ([24]), эти опыты еще не дают основания для вывода, что перерезка ножки гипофиза не вызывает снижения объема молокообразования. Таким образом, полученные к настоящему времени факты не позволяют ответить на вопрос о влиянии перерезки ножки гипофиза на уровень процесса образования молока. Это побудило нас изучить в настоящей работе влияние перерезки ножки гипофиза на уровень секреции молока.

Операция перерезки ножки гипофиза была проведена у 6 коз первой лактации. Перерезка производилась через височно-теменной подход ([25]). У 4 коз была ссуществлена контрольная операция перерезки ножки. У этих животных ножка гипофиза во время операции обнажалась, но не перерезалась. Спустя 3 мес. после операции все животные были забиты, и был проведен серийный гистологический анализ гипоталамо-гипофизарной области (И. Г. Уразов). Результаты гистологического исследования показали, что у 3 коз (Дымки, Каурки и Байки) была сделана полная перерезка ножки гипофиза. У Байки, в отличие от Дымки и Каурки, на месте перерезки образовался мощный рубец и было сильно повреждено срединное возвышение серого бугра. У 3 других коз ножка гипофиза была перерезана неполностью. У Артистки был полностью перерезан стебель воронки, однако железистая часть ножки в значительной степени осталась интактной. У Осоки и Чукотки была частично перерезана железистая часть ножки, в то время как стебель воронки остался интактным. У всех коз с полной перерезкой ножки и у козы Артистки нервная доля неврогипофиза подверглась атрофии. У Чукотки и Осоки нервная доля осталась интактной. У козы Байки весь гипофиз был резко уменьшен в размере. У всех коз наблюдались участки атрофии в передней части железистой доли.

У всех коз с полной перерезкой ножки гипофиза и у козы Артистки рефлекс молокоотдачи исчез после операции, но появился вновь через 7—11 дней. Однако в течение нескольких недель после операции он протекал недостаточно полноценно: наблюдалось удлинение латентного периода рефлекса и некоторое увеличение объема остаточного молока. У Осоки и Чукотки (интактный стебель воронки, частичная перерезка железистой части ножки) полноценный рефлекс молокоотдачи наблюдался сразу после операции.

Рассмотрение результатов влияния перерезки ножки гипофиза на объем молокообразования дает следующее. У Дымки и Каурки (полная перерезка ножки) среднесуточный удой за месяц после операции в условиях стойлового содержания на том же рационе, что и до операции, составил в среднем 28,9% от исходного уровня; у Байки (полная перерезка ножки с образованием мощного рубца, сильное повреждение срединного возвышения) 12,6%; у 3 коз с неполной перерезкой ножки 40,5%; у контрольно оперированных животных 55,7% от исходного уровня. Перевод коз на пастбище вызвал увеличение секреции молока, однако и в пастбищных условиях содержания объем молокообразования у коз с перерезкой ножки существенно отставал от уровня молокообразования у контрольно оперированных

животных. Среднесуточный удой за весь период наблюдения после опер
ции — 80 дней стойлового и пастбищного содержания — составил у Дым
и Каурки (полная перерезка ножки) 48,2% от исходного уровня; у Бай
(полная перерезка ножки с образованием мощного рубца, сильное повреж
ние срединного возвышения) 21,6%; у 3 коз с неполной перерезкой нож
67,1%; у контрольно оперированных животных 77,6% от исходного уровн
Если объем молокообразования контрольно оперированных коз за 80 дн
после операции, выраженный в процентах от исходного уровня, приня
за 100, то объем секреции молока у коз Дымки и Каурки составит в средн
62,1% по сравнению с уровнем молокообразования у контрольно оперир
ванных коз, у Байки 27,8% и у 3 коз с неполной перерезкой ножки 86,5%
Таким образом, полная перерезка ножки гипофиза вызывает существенн
снижение секреции молока. Особенно сильное снижение молокообразован
наблюдалось у Байки, у которой на месте перерезки образовался мощн
рубец и было сильно повреждено срединное возвышение серого бугр
Неполная перерезка ножки вызывает сравнительно небольшое снижен
молокообразования.

Одной из причин снижения молокообразования после перерезки ножк
очевидно, является нарушение гипоталамической иннервации железисто
доли. Необходимо, однако, иметь в виду, что при этой операции происход
также десимпатизация большей части аденогипофиза ([3,4]), его деаффере
тации ([4,26]), нарушение васкуляризации железистой доли ([27]) и, как сле
ствие этого,— транспорта нейрогуморов по гипофизарным портальным с
судам ([28]). Эти нарушения могут вызвать существенное уменьшение гормон
образовательной деятельности железистой доли и привести к снижени
секреции молока. Анализ относительной роли каждого из названных м
ханизмов в регуляции гормонообразовательной деятельности аденогипоф
за, стимулирующей секрецию молока, составляет задачу наших дальне
ших исследований.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
8 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. T. Cowie, J. Endrocinol., 16, 135 (1957). [2] T. R. Bradley, A. T. Cowie J. Endorinol., 14, 8 (1956). [3] G. W. Hair, Anat. Rec., 71, 141 (1938). [4] И. Г. Ура зов, Вестн. ЛГУ, № 7, 47 (1955). [5] W. B. Cannon, H. F. Newton et al Am. J. Physiol., 89, 84 (1929). [6] Б. М. Соколов, Невропатол. и психиатр., № 12 30 (1939). [7] A. Kuntz, The Autonomic Nervous System, Philadelphia, 1953. [8] H. E Raybuck, Anat. Rec., 112, 117 (1952). [9] Б. В. Алешин, С. П. Николай чук, Тр. V Всесоюзн. съезда анат. гистол. и эмбриол., 1951, стр. 655. [10] О. П. Л согор, Значение матки в регуляции гонадотропных функций гипофиза и полового цикла Диссертация, Харьков, 1955. [11] M. Vogt, Arch. exp. Pathol. u. Pharmacol., 162 197 (1931). [12] H. O. Haterius, Am. J. Physiol., 103, 97 (1933). [13] М. Кизел штейн, Арх. биол. наук, в. 1, 43 (1935). [14] И. А. Эскин, Бюлл. МОИП, Отд биолог., в. 5—6, 125 (1940). [15] U. U. Uotila, Endocrinology, 25, 63 (1939). [16] L Herold, Arch. Gynäkol., 168, 534 (1939). [17] L. Desclin, C. R. Soc. Biol., 134 267 (1940). [18] D. Jacobsohn, Acta Physiol. Scand., 19, 10 (1949). [18] E. T. Go mez, J. Dairy Sci., 22, 488 (1939). [20] G. W. Harris, D. Jacobsohn, Proc Roy. Soc., Ser. B., 139, 263 (1952). [21] G. K. Benson, A. T. Cowie, J. Endocr nol., 14, 54 (1956). [22] D. Jacobsohn, A. Westman, Acta Physiol. Scand., 9 284 (1945). [23] B. T. Donovan, J. J. van der Werff ten Bosch, J. Phy siol., 137, 410 (1957). [24] G. K. Benson, S. J. Folley, J. Endocrinol., 16, 18 (1957). [25] Е. Н. Сперанская, Методики операций на собаках и проведения хро нических опытов в физиологии, М.—Л., 1953. [26] E. Hagen, Zs. Zellforsch., 41, 7 (1954). [27] P. M. Daniel, M. L. Prichard, Quart. J. Exp. Physiol., 42, 23 (1957). [28] G. W. Harris, Neural Control of the Pituitary Gland, London, 1955.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

М. Г. ГНЕДИНА и А. Н. ОСИПОВ

К РАСШИФРОВКЕ ЦИКЛА РАЗВИТИЯ НЕМАТОДЫ PARAFILARIA MULTIPAPILLOSA (COND. ET DROUIL., 1878), ПАРАЗИТИРУЮЩЕЙ У ЛОШАДИ

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 21 XII 1959)

Среди гельминтозных заболеваний лошадей в южной и юго-восточной зонах СССР широкое распространение имеет парафилярноз.

Возбудителем этого заболевания является довольно крупная нематода — Parafilaria multipapillosa, локализующаяся в подкожной клетчатке лошадей. Благодаря наличию на головном конце кутикулярных образований, парафилярии способны просверливать кожу лошадей, вызывая кожные кровотечения («сечение»), которые являются характерным клиническим признаком заболевания. У лошадей, интенсивно пораженных парафиляриями, снижается упитанность и работоспособность.

До настоящего времени промежуточный хозяин этой нематоды не был выявлен, в результате чего эффективные мероприятия по борьбе с парафилярнозом лошадей не могли быть разработаны.

Как в Советском Союзе, так и за рубежом проводились работы по изучению биологического цикла развития парафилярий ([1,2,4,5]). Промежуточного хозяина исследователи искали среди насекомых из различных систематических и биоэкологических групп. Однако все изыскания кончались неудачей. Промежуточный хозяин выявлен не был.

За период работы с 28 V по 1 VIII 1959 г. нами исследовались двукрылые кровососущие насекомые — жигалки (сем. Muscidae), как выловленные в природе, так и искусственно зараженные инвазионными элементами парафилярий. В результате работы нам удалось установить, что промежуточным хозяином для P. multipapillosa являются Haematobia atripalpis * (рис. 1). Haematobia atripalpis Bezzi, 1895, по описанию Л. С. Зимина ([3]),— небольшое кровососущее насекомое бурого цвета с густым серовато-желтым налетом. Длина тела самки 4—5,2 мм. Этот вид обитает на пастбище, нападает на животных с целью питания их кровью. H. atripalpis — теплолюбивый вид. Распространен он в следующих зонах Советского Союза: Украина, Крым, Южное Поволжье, Закавказье, Казахстан, Средняя Азия и Дальний Восток.

Работа по изысканию промежуточного хозяина для парафилярий проводилась нами в Ставропольском крае. Насекомые собирались с кровоточащих ранок на теле лошадей, больных парафиляриозом.

31 V при исследовании 3 экземпляров Haematobia atripalpis, отловленных на лошади, в головке и грудке насекомых были обнаружены личинки нематод, которые на основании морфолого-анатомических признаков были заподозрены нами как инвазионные личинки P. multipapillosa.

В последующей работе нами ежедневно производился сбор H. atripalpis и ставились эксперименты по заражению их кровью лошадей, больных парафиляриозом, путем подсаживания этих насекомых на кровоточащие ранки. Для заражения насекомых использовались лошади, у которых при

* Насекомые определены проф. Е. С. Смирновым (Московский университет).

исследовании крови, вытекающей из кожных ранок, обнаруживали яйц парафилярий.

Искусственно зараженных насекомых содержали в небольших инсект риях, которые размещались под тенью деревьев. Подопытных насекомы через сутки подкармливали кровью на лошадях, у которых отсутствовал клиническая картина парафиляриоза. Длительность питания H. atripalpis н теле лошади была 3—10 мин. В пр межутках между питанием на тел лошади насекомых подкармливали са харным сиропом. Для увлажнени воздуха в инсектариях вывешивалис влажные тампоны.

Рис. 1. Haematobia atripalpis — промежуточный хозяин P. multipapillosa

Подопытных насекомых ежедневн вскрывали, и каждый из органов тканей подвергали исследованию ком прессорным методом. Из 152 самок 53(34,8%) были обнаружены личинк парафилярий на разных этапах раз вития.

Через 2 часа после питания H atripalpis кровью лошади, больно парафиляриозом, в кишечнике эти насекомых были обнаружены яйца парафилярий и единичные личинки.

Следовательно, насекомые заглатывают яйца парафилярий, из которы в кишечнике вылупляются личинки. Локализуются они вначале в кишеч нике и полости тела насекомых. Размеры личинок в это время: длина 0,180—0,220 мм, ширина 0,009—0,011 мм. Тело светло-серой окраски, суженное к концам. Полость тела заполнена мелкой зернистостью.

На 2—3 сутки личинки локализуются в полости тела. Они имеют светло-серую окраску, тело сужено к концам, на хвостовом имеется придаток в виде штифта. На хвостовом конце тела располагается группа светлых вакуолей (место будущего анального отверстия). Полость тела заполнена мелкой зернистостью. В средней части тело расширено. Личинки приобретают «сосисковидную» форму. Размеры личинки: длина 0,136—0,164 мм, ширина 0,017—0,025 мм. На хвостовом конце — придаток в виде штифта (рис. 2).

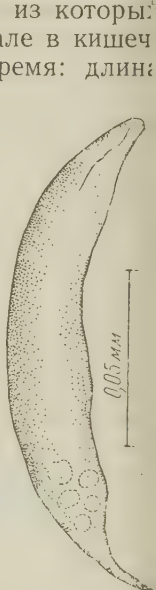


Рис. 2. Личинка Parafilaria multipapillosa на 2—3 сутки

На 3—5 сутки личинки достигают длины 0,208—0,237мм, при ширине в средней части 0,029—0,030 мм, а в области анального отверстия 0,028 мм. Хвостовой конец личинки снабжен штифтом.

На 5—8 сутки личинки локализуются в дольках жирового тела. Тело личинки вытянуто в длину. Головной и хвостовой концы округлой формы. Кишечник хорошо выражен, в хвостовом конце он образует ампулообразное расширение, заполненное плотной массой, окрашенной в светло-желтый или бурый цвет. Длина тела личинки до 1,22 мм, ширина в области ампулообразного расширения 0,05 мм.

На 10—15 сутки личинки мигрируют в головку, грудку и хоботок насекомого.

На головном конце имеются кутикулярные орнаменты, свойственны гельминтам рода Parafilaria Yorke et Maplestone, 1926. Длина тела личино 1,67—2,67 мм. Ширина тела в области конца пищевода 0,033—0,05 мм

лина пищевода 0,088—0,096 мм. Нервное кольцо находится на расстоянии ,046—0,05 мм от головного конца.

Ректальная часть кишечника расширена, заполнена зернистой плотной массой светло-желтого или бурого цвета. Кишечник заканчивается анальным отверстием на расстоянии 0,021—0,025 мм от хвостового конца.

Наличие на головном конце личинок кутикулярных орнаментов, специфического признака, свойственного роду Parafilaria, а также результаты экспериментов по заражению H. atripalpis на кровоточащих ранках лошадей, больных парафиляриозом, дают нам основание считать их инвазионными личинками P. multipapillosa.

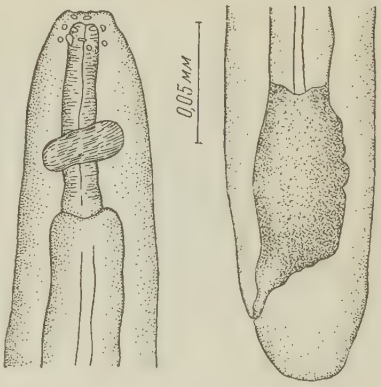


Рис. 3. Инвазионная личинка multipapillosa

Таким образом, нами обнаружен промежуточный хозяин гельминта лошадей Parafilaria multipapillosa — кровососущее двукрылое насекомое из сем. Muscidae — Haematobia atripalpis, Bezzi, 1895.

При экспериментальном заражении этих насекомых цикл развития P. multipapillosa до инвазионной стадии завершается в них в течение 10—15 дней, при температуре воздуха 20,0—36,5° и относительной влажности 11—75%.

Выявление промежуточного хозяина для P. multipapillosa явится теоретической базой построения рациональных профилактических мероприятий по борьбе с указанным гельминтозом.

Всесоюзный институт гельминтологии
им. акад. К. И. Скрябина

Поступило
21 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. А. Лосев, И. П. Ерохин, А. Ф. Никаноров, Сборн. работ по гельминтологии, М., 1937, стр. 333. [2] Г. В. Васильков, Тр. Всесоюзн. инст. гельминтол. им. акад. К. И. Скрябина, 6, М., 1959, стр. 31. [3] Л. С. Зимин, Фауна СССР, Двукрылые, 18, в. 4, 1951, стр. 265. [4] R. C. Anderson, Helminthol., 31, № 4, 203 (1957). [5] R. Baumann, Wiener tierärztl. Monatsschr., 42, № 3, 168 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 131, № 5

ПАРАЗИТОЛОГИ

М. Н. ГОЛИКОВА

К БИОЛОГИИ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ЛЕНТОЧНЫХ ЧЕРВЕЙ ВОДОПЛАВАЮЩИХ ПТИЦ

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 21 XII 1959)

В 1954—1957 гг. на территории птицефермы совхоза Львовский Калинин градской обл. нами было предпринято эколого-паразитологическое иссле дование двух водоемов. В настоящее время раздел работы, посвященны паразитофауне птиц, опубликован ([1]). Статьи по паразитофауне рыб ([2]) и амфибий находятся в печати. Одновременно производились вскрытия бен тосных беспозвоночных животных (моллюсков, ракообразных, пиявок личинок насекомых). В числе паразитов беспозвоночных найдено 6 видо личинок ленточных червей, 1 нематода и 3 личинки скребней.

Особый интерес представляет обнаружение неизвестных ранее цисти церкоидов двух цестоид, паразитирующих у водоплавающих птиц — Hy menolepis multistriata и Tetria decacantha. Несомненная морфологическая идентичность прикрепительных аппаратов найденных личинок и взрослы червей этих видов не оставляет сомнений в правильности их определения

Hymenolepis multistriata (Rud., 1810)

Рис. 1

Этот вид, обычный в районе исследования, является распространеным паразитом кишечника поганок (Colymbiformes). Цистицеркоиды найдены в полости тела 3 личинок поденок Cloeon (Ephemeroptera). Экстенсивность заражения 0,3%, интенсивность заражения от 3 до 15 экземпляров. По видимому, поганки заражаются H. multistriata, поедая поденок с цисти церкоидами.

Цистицеркоид H. multistriata имеет правильную овальную форму с не большим воронкообразным углублением спереди и длинным хвостом сзади Оболочка толстая, двойная. Длина цистицеркоида 0,3—0,315 мм, ширина 0,21—0,25 мм. Хвост более 1,8 мм длиной. Сколекс, ввернутый внутрь цистицеркоида, замаскирован крупными известковыми гранулами, из-за ко торых не видны присоски. Хоботок вооружен 10 крючьями аплопараксоид ного типа ([3]), длиной 0,050 мм (рис. 1). Крючья такой формы и размера ха рактерны только для одного вида цестод — Hymenolepis multistriata Длина крючьев взрослых червей этого вида из кишечника большой и чер ношейной поганок, по нашим материалам, достигает 0,048—0,052 мм, что соответствует данным других авторов ([4]). Таким образом, хотя цикл не был нами проверен экспериментально, принадлежность найденных цистицеркои дов к этому виду не вызывает сомнений.

Tatria decacantha Fuhrmann 1913

Рис. 2

Паразит кишечника поганок, обычный в районе исследования. Цикл T. decacantha до сих пор не был расшифрован, имеется лишь одно предпо ложение ([5]), что личинкой этого вида может быть цистицеркоид, описанный

д названием Echinorhynchotaenia biuncinata (6) из поденок. К сожалению, игинальной работы с описанием этого вида мы не имели в своем распоажении. Развитие близкого вида — Tatria acanthorhyncha — известно работе Линстова (7), который обнаружил цистицеркоид в личинках рекоз Agrion.

Нам удалсь найти цистицеркоидов в полости тела 6 личинок стрекозрелок рода Agrion. Экстенсивность заражения 13%, интенсивность 2—5 экмпляров. Строение и размер крючьев и арактер вооружения хоботка позволяют предполагать, что эти цистицеркоиды относятся к виду Tatria decaantha.

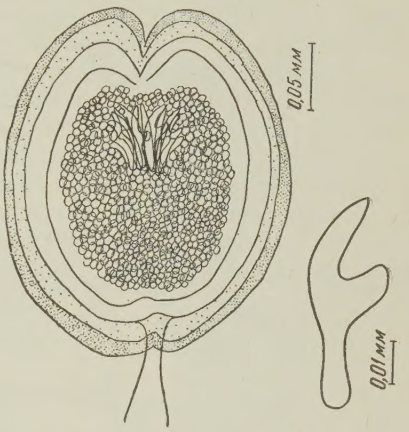


Рис. 1. Цистицеркоид Hymenolepis multistriata

Цистицеркоид крупный, хорошо заметный простым глазом, с разросшейся плотной, полупрозрачной наружной оболочкой, сильно вытянутой колбасовидной формы; длина до 6 мм, ширина 0,4 мм. Эти длинные цистицеркоиды лежат вдоль кишечника личинки стрекозы, часто прикреплены к нему соединительной тканью хозяина. Наружная оболочка легко отделяется. Цистицеркоид внутри нее широко-овальной формы, с небольшим вдавлением на переднем конце. Длина его 0,325—0,35 мм, ширина 0,25 мм. Сколекс ввернут внутрь. Известковые гранулы мелкие. 4 округлые присоски, диаметром 0,08 мм, усажены по краю несколькими рядами мелких шипиков. Хоботок вооружен венчиком из 10 крючьев длиной 0,022 мм и характерной для T. decacantha формы. Крючья взрослых червей из кишечника большой и черношейной поганок, по нашим материалам, достигают 0,021—0,023 мм длины, а по данным других авторов 0,021—0,022 мм (4,5). Поверхность хоботка покрыта мелкими крючьями Y-образной формы, длиной 0,009 мм, что характерно, по-видимому, для всякого рода Tatria (5). Hymenolepis paracompressa Czapliński 1956 и Hymenolepis paramicrosoma Gasowska 1931

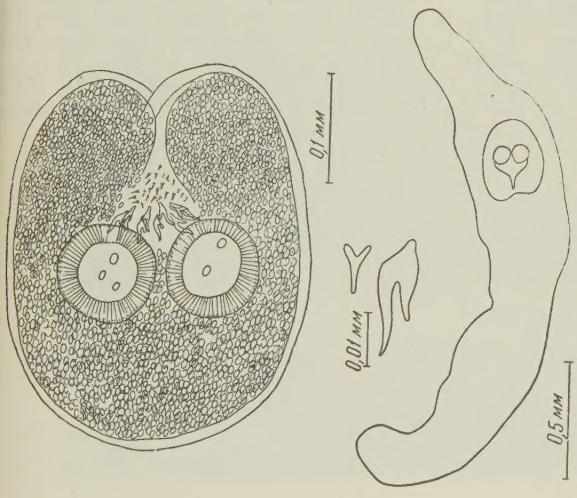


Рис. 2. Цистицеркоид Tatria decacantha

Массовые паразиты домашних и диких уток в районе исследования. Цистицеркоиды найдены в кишечнике моллюсков — 6 экземпляров Radix auricularia, 2 экземпляра Galba palustris и 120 экземпляров Limnaea stagnalis. Экстенсивность заражения, соответственно, 4,5; 1,6 и 32,4%. Интенсивность заражения в большинстве случаев очень велика. Цистицеркоиды Hymenolepis paramicrosoma найдены нами у моллюсков впервые. Строение цистицеркоидов полностью соответствует описанию Ярецкой (9), сделанному по экземплярам из полости тела Copepoda. Разница лишь в том, что обычного промежуточного хозяина (планктонного рачка) у этих цисти-

церкоидов всегда имеется длинный хвост, а в моллюсках удавалось вид лишь небольшие обрывки хвоста, или его не было совсем.

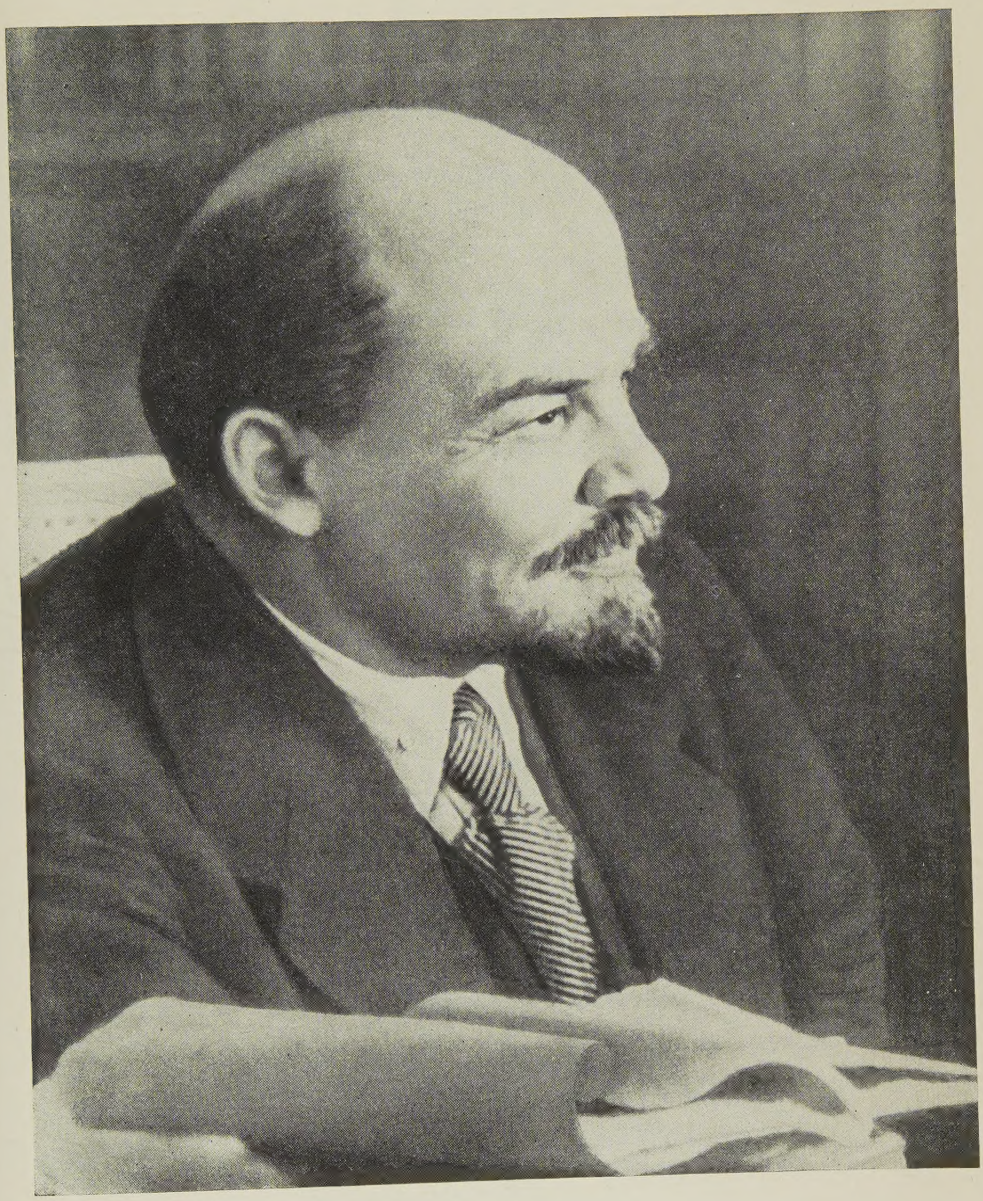
В последнее время ряд авторов ([8-12]) описывают случаи нахождения стицеркоидов — паразитов водоплавающих птиц — в моллюсках. В ча ности, H. paracompressa найден в Польше Вишневским ([9]) и Ярецкой в моллюсках, причем эти авторы придают моллюскам большее значе в распространении паразитов, нежели планктонным рачкам — обычн хозяевам цистицеркоидов этого вида. Ошмарин, Опарин и Руммель считают, что цистицеркоиды не являются паразитами моллюсков, моллюсков в данном случае нельзя считать ни резервуарными, ни, тем лее, промежуточными хозяевами цестод. Мы склонны расценивать на ждение цистицеркоидов в моллюсках как случай, близкий к резервуарно паразитоносительству ([13]), так как, по-видимому, цистицеркоиды попада в пищеварительный тракт моллюсков с погибшими рачками — промежуто ными хозяевами этих видов. Нередко в кишечнике прудовиков удавало видеть цистицеркоид внутри раковинок Cypris. Кроме того, нельзя не сч таться с тем фактом, что моллюски играют несомненно огромную роль в ра пространении некоторых видов ленточных червей.

Итститут цитологии
Академии наук СССР

Поступило
21 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Н. Голикова, Сборн. Экологическая паразитология, Л., 1959, стр. 15 [2] М. Н. Голикова, Вестн. Лен. унив., № 12, сер. биол., в. 2 (1960). [3] К. Скрябин, Э. И. Матевосян, Ленточные гельминты — гименолепидиды дома них и промысловых птиц, М., 1945. [4] Ch. Joyeux, J. Baer, Cestodes. Faune France, 30 (1936). [5] М. Н. Дубинина, Паразитол. сборн., Зоол. инст. АН ССС 15, 117 (1953). [6] Ch. Joyeux, J. Gaud, Arch. l'Inst. Pasteur du Maroc., 3 (4), 1 (1945). [7] O. Linstow, Arch. micr. Anat., 39, 325 (1892). [8] L. Jarecka, Ac parasitol. polonica, 6, 65 (1958). [9] W. L. Wiśniewski, Acta parasitol. polonic 6, 2, 1 (1958). [10] В. И. Петроченко, Всесоюзн. общ. гельминтол. АН СССР, Те докл. 8—12 дек. 1958 г., 1958, стр. 116. [11] Г. А. Котельников, Всесоюзн. об гельминтол. АН СССР, Тез. докл. 8—12 дек. 1958 г., 1958, стр. 69. [12] П. Г. Ошм рин, П. Г. Опарин, А. Г. Руммель, Всесоюзн. общ. гельминтол. АН ССС Тез. докл. 8—12 дек. 1958 г., 1958, стр. 104. [13] К. М. Рыжиков, Тр. Гельминто лаб. АН СССР, 7, 200 (1954).



В. И. ЛЕНИН

К 90-летию со дня рождения